

**Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-en-Derivate
als reaktive Zwischenstufen**

Ursula Szeimies-Seebach

1980



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-en-Derivate
als reaktive Zwischenstufen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Ursula Szeimies-Seebach
aus Kassel

1980



1. Berichterstatter: Prof.Dr.R.Gompper

2. Berichterstatter: Prof.Dr.R.Grashey

Tag der mündlichen Prüfung: 1. Februar 1980

Den Menschen, die Mensch geblieben sind

Ein Gedanke, der richtig ist,
läßt sich auf die Dauer
nicht niederlügen.

Otto von Bismarck



Die vorliegende Arbeit entstand auf Vorschlag und unter Anleitung von Herrn Privatdozent Dr. Günter Szeimies am Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit von Juni 1977 bis Juli 1979.

Meinem Mann und Initiator dieser Arbeit möchte ich ganz herzlich Dank sagen. Seine Anregungen und Ratschläge, seine wohlwollende Kritik und die zahlreichen Diskussionsstunden waren bei der Durchführung der Experimente außerordentlich wertvoll.

Großen Dank möchte ich aussprechen Frau M. Schwarz und Herrn H. Schulz für die rasche und zuverlässige Anfertigung der Analysen, Herrn H. Huber und seinen Mitarbeiterinnen für die tadellose Aufnahme von Spektren und die Bestimmung von Molekulargewichten, Herrn R. Seidl für schnelle Lieferung von Massenspektraldaten und Herrn S. Kundu für die sorgfältig gefahrenen ^{13}C -NMR-Spektren.

Gedankt sei auch Fräulein Agnes Schöffner und Herrn Michael Steinhauser, die beide - letzterer im Rahmen seines Forschungspraktikums - am Gelingen des experimentellen Programms mitgewirkt haben.

Herrn Dr. H.-U. Wagner bin ich für die Durchführung der ab-initio Rechnungen am Bicyclobuten-System dankbar, die das theoretische Verständnis und das experimentelle Programm in gleicher Weise entscheidend beeinflußt haben.

Herrn Prof. Dr. M. Van Meerssche, Louvain, Belgien, und seiner Gruppe bin ich zu großem Dank verpflichtet. Sie lieferten die ausgewerteten Röntgenspektren einiger wichtiger Verbindungen.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. Gerhard Binsch für sein stetes Interesse an dieser Arbeit, das besonders bei zahlreichen Wanderungen im Gebirge durch klärende und ermunternde Diskussionen zum Ausdruck kam.

Zum Schluß, doch nicht weniger herzlich, sei gedankt all meinen Kolleginnen und Kollegen, Freundinnen und Freunden im und außerhalb des Instituts für tätige Hilfsbereitschaft, moralische Unterstützung und unterhaltsame Gespräche. Besonderen Dank sei hier dem Künstler Herrn Erhard Queisser ausgesprochen, der in seiner Graphik den täglichen Kampf der Forscherin mit der heißen Materie Chemie wiederzugeben versuchte.

Dieses ständige Ringen um die Wahrheit ermöglichten nicht zuletzt meine beiden Kinder, Ulrike und Rolf-Markus, die mir durch ihr verständiges Verhalten den nötigen Freiraum zur Durchführung dieser Arbeit schufen.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung und Problemstellung	1
1. Einleitung	1
2. Problemstellung	11
II. Zur Synthese der Ausgangsprodukte	12
III. Sulfid-Substitution	14
IV. Abfangversuche mit 6-Ring-1,3-dienen	21
1. Tricyclo[4.1.0.O ^{2,7}]hept-1(7)-en (<u>8</u>) ...	22
a. <u>8</u> und Anthracen	22
b. <u>8</u> und 9-substituierte Anthracen-Derivate	28
c. <u>8</u> und Cyclohexa-1,3-dien	30
2. Tricyclo[3.1.0.O ^{2,6}]hex-1(6)-en (<u>30</u>) und Anthracen	32
V. Abfangversuche mit 5-Ring-1,3-dienen	35
1. <u>8</u> und 5,5-Dimethylen cyclopentadien	35
2. <u>8</u> und Furan und substituierte Furane ...	37
3. <u>8</u> und Diphenylisobenzofuran	41
VI. Adduktbildung als mechanistische Evidenz für die Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-en-Zwischen- stufe	43
VII. Röntgenstrukturen ausgewählter Propellane	48
1. Anthracen-Addukt <u>24a</u>	48
2. Anthracen-Addukt <u>31</u>	50

	Seite
3. Diphenylisobenzofuran-Addukt <u>38</u>	52
4. Diskussion der Resultate	54
VIII. Chemie der Propellane	58
1. Thermische Umlagerungen	59
a. Einführung	59
b. Anthracen-Addukt <u>24a</u>	61
c. Methylantracen-Addukt <u>24b</u>	65
d. Anthracen-Addukt <u>31</u>	67
e. Cyclopentadien-Addukt <u>33</u>	69
f. Furan-Addukt <u>34</u>	70
g. Diphenylisobenzofuran-Addukt <u>38</u>	70
h. Diskussion der Thermolyse-Resultate	71
2. Kinetik der thermischen Umlagerung	77
3. Umsetzung mit Elektrophilen	81
a. Silber(I)-Ionen und <u>24a</u>	82
b. Methanol und <u>24a</u>	85
4. Reaktion von <u>24a</u> mit Thiylradikalen	90
IX. ¹ H-NMR- und ¹³ C-NMR-Daten der Propellane	93

Experimenteller Teil

I. Allgemeines	98
1. Physikalische Meßgeräte	98
2. Reinigung der Lösungsmittel	99
3. Generelle Arbeitsweisen	99

	Seite
4. Quellen der wichtigsten Chemikalien	99
II. Synthesen der 1-Halogenbicyclo[1.1.0]butan-Derivate	100
1. 1-Chlortricyclo[4.1.0.O ^{2,7}]heptan (<u>7</u>)....	100
2. 1-Bromtricyclo[4.1.0.O ^{2,7}]heptan (<u>16</u>)....	101
3. 1-Chlortricyclo[3.1.0.O ^{2,6}]hexan (<u>14</u>)....	102
III. Synthesen der Tricyclo[4.1.0.O ^{2,7}]heptylthioether	104
1. <u>7</u> und Lithiumthiophenolat	104
a. ohne Hilfsbase	104
b. mit Hilfsbase <u>18b</u>	104
2. <u>7</u> und Lithiummethylthiolat mit Hilfsbase <u>18b</u>	105
3. <u>16</u> und Lithiummethylthiolat mit Hilfsbase <u>18b</u>	106
4. <u>7</u> und Lithium- <u>tert</u> -butylthiolat mit Hilfsbase <u>18b</u>	107
IV Propellansynthesen	108
Allgemeine Vorschrift zur Herstellung einer Lösung von Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (<u>18b</u>) oder Lithiumdiisopropylamid (<u>18d</u>) in THF	108
Allgemeine Vorschrift zur Durchführung der Cycloadditionen	109

1. Sechsring-1,3-diene als Abfänger	110
a. <u>7</u> und Anthracen	110
b. <u>7</u> und 9-D`Anthracen	112
c. <u>7</u> und 9-Methylantracen	112
d. <u>7</u> und 9-Chloranthracen	114
e. <u>7</u> und 9-Bromanthracen	115
f. <u>7</u> und 9-Cyananthracen	117
g. <u>7</u> und 9-Methoxyanthracen	118
h. <u>14</u> und Anthracen	120
i. <u>7</u> und Cyclohexa-1,3-dien	121
2. Fünfring-1,3-diene als Abfänger	122
a. <u>7</u> und Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (<u>32</u>)	122
b. <u>7</u> und Furan	123
Furan-Addukt <u>34</u> und p-Nitrophenylazid ...	124
c. <u>7</u> und 2-Methylfuran	125
d. <u>7</u> und 2,5-Dimethylfuran	126
e. <u>7</u> und Diphenylisobenzofuran	128
V. Thermolyse der Propellan-Addukte	129
Allgemeine Vorschrift	129
1. Thermische Umlagerung von <u>24a</u>	129
2. Thermische Umlagerung von <u>24b</u>	132
3. Thermische Umlagerung von <u>31</u>	132
4. Thermische Umlagerung von <u>33</u>	133
5. Thermische Umlagerung von <u>34</u>	134
6. Thermische Umlagerung von <u>38</u>	135

	Seite
VI.	Umsetzungen mit Elektrophilen 137
1.	Propellan <u>24a</u> mit Silber(I)-Ionen 137
2.	Propellan <u>38</u> mit Silber(I)-Ionen 137
3.	Propellan <u>24a</u> mit Methanol 138
4.	Propellan <u>24a</u> mit [OD]-Methanol 140
5.	Versuch zur säurekatalysierten Isomeri- sierung von <u>24a</u> 140
VII.	Umsetzung mit Thiylradikalen 141
1.	<u>24a</u> mit Thiophenol 141
2.	<u>24a</u> mit <u>n</u> -Butylthiol 142
VIII.	Kinetik der thermischen Umlagerung von <u>24a</u> und <u>38</u> 143
	Zusammenfassung
	Literaturverzeichnis

I. Einleitung und Problemstellung

1. Einleitung

Ethylen ist planar und besitzt Bindungswinkel von etwa 120° . Veränderungen dieser Winkel sind über einen weiten Bereich durchführbar, wie es die Existenz von Cyclopropen beweist.

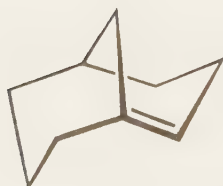
Zwei weitere Möglichkeiten sind bekannt, das π -System einer CC-Doppelbindung zu verformen: Die "Verdrillung" und die "Pyramidalisierung".

Bei der "Verdrillung" werden die Substituenten an den beiden olefinischen C-Atomen in entgegengesetztem Sinn aus der Ebene des π -Systems herausgedreht. Dadurch vermindert sich die π -Überlappung der beiden ursprünglich parallel angeordneten p-Orbitale; hiermit verbunden ist stets eine Destabilisierung der π -Bindung, d.h. eine Abnahme der Bindungsenergie.

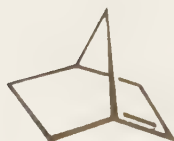
Verdrillte π -Olefinbindungen liegen bei den "Bredt-Olefinen" vor, einer Verbindungsklasse, die in den letzten Jahren große Aufmerksamkeit auf sich gezogen hat ^{1,2,3a,b)}. Die hierfür bekannten Beispiele reichen von isolierbaren, bei Raumtemperatur stabilen Vertretern (wie etwa dem Bicyclo[3.3.1]non-1-en (1) ^{4,5,6)}) bis zu kurzlebigen, hoch-



reaktiven Zwischenstufen (wie dem Bicyclo[2.2.1]hept-1-en
(2)^{7,8}).

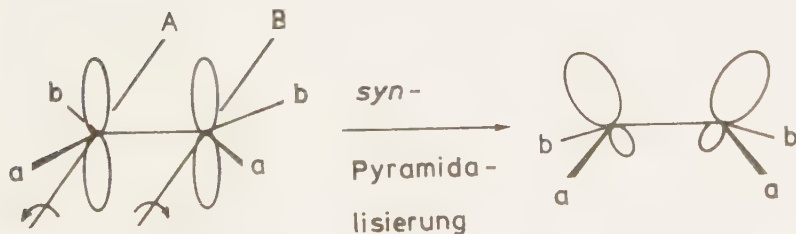
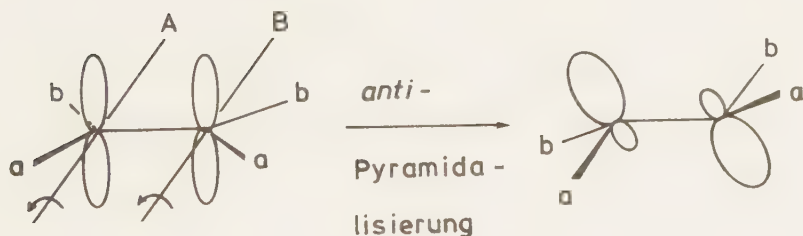


1



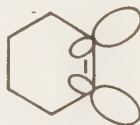
2

Pyramidalisierte π -Olefinbindungen ⁹⁾ sind solche, bei denen die 2p-C-Basisorbitale des Olefinsystems und die Substituenten der olefinischen C-Atome jeweils um eine Achse (A bzw. B) gedreht werden, die senkrecht zur Achse der 2p-C-Basisorbitale im ungestörten Ethylensystem und gleichzeitig senkrecht zur C=C-Bindungsachse steht.



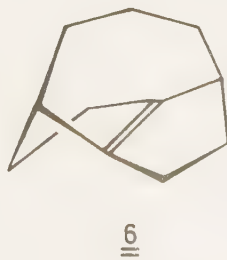
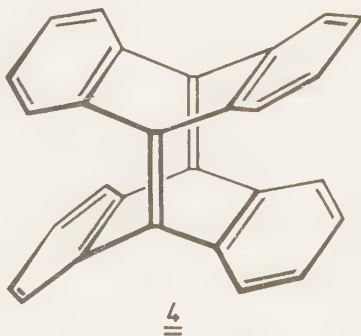
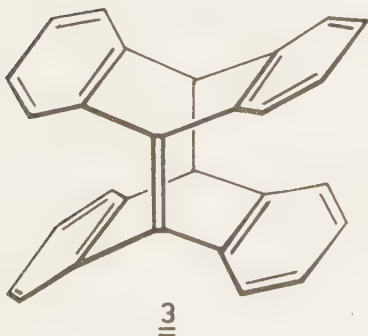
Solche Verformungen eines Olefinsystems sind stets mit einer Rehybridisierung verbunden: Die ursprünglich reinen p-Orbitale nehmen bei der Rotation teilweise s-Charakter an ⁹⁾. Je nach Art der Verzerrung kann es grundsätzlich zu einer anti-Pyramidalisierung oder einer syn-Pyramidalisierung kommen. Bisher sind nur syn-Pyramidalisierungen bekannt.

Syn-pyramidalisierte π -Orbitalsysteme sind in der organischen Chemie nicht neu. Das Dehydrobenzol und die Cycloalkine ¹⁰⁾ mit Ringgrößen < 9 besitzen ein solches π -System, das sich in dieser Verbindungsklasse aber stets an zweibindigen Kohlenstoffatomen befindet, die orthogonal zum syn-pyramidalisierten π -Orbitalteil ein "normales" π -System aufweisen.



In der Literatur beschriebene Olefine, die ein solches syn-pyramidalisiertes π -Orbitalsystem besitzen, sind die folgenden: die Anthracenderivate 3 und 4 ¹¹⁾, wobei von 4

eine Röntgenstrukturanalyse vorliegt, und die von W.T.Borden und Mitarb. untersuchten überbrückten Bicyclo[3.3.0]oct-1(5)-en-Vertreter 3 und 6 ¹²⁾, die allerdings nur als kurzlebige Zwischenprodukte nachgewiesen wurden. Dabei ist für 6 neben der Pyramidalisierung der Olefin-C-Atome zusätzlich mit erheblichen Verdrillungseffekten zu rechnen. Nach theoretischen Untersuchungen von Mock ¹³⁾ soll die Verdrillung stets von einer Pyramidalisierung begleitet sein.



Ein weiterer Vertreter eines pyramidalisierten Olefins, das ebenfalls nur als hochreaktives Teilchen auftritt, wurde 1977 im Arbeitskreis von G.Szeimies entdeckt. Dieses Molekül wird durch die Behandlung von 1-Chlortricyclo[4.1.0. $O^{2,7}$]-heptan (7) mit starken Basen erzeugt und zeichnet sich dadurch aus, daß es in rascher Reaktion ein Nukleophil aufnimmt ¹⁴⁾. Es handelt sich hierbei um das Tricyclo[4.1.0. $O^{2,7}$]-hept-1(7)-en (8), ein Derivat des Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-ens (9).



7



8



9

Das pyramidalisierte Olefin 8 wurde deshalb als Zwischenstufe angenommen, weil

1. Alkyl- oder Aryllithium-Verbindungen im Überschuß mit dem Chlorid 7 nach wässriger Aufarbeitung zu 1-Alkyl- oder 1-Aryltricyclo[4.1.0. $O^{2,7}$]heptanen (10) führten ¹⁴⁾.

2. bei diesen Reaktionen nach Deuteriumoxid-Zugabe, unabhängig vom Ausmaß der Umsetzung, brückenkopfsubstituierte Produkte 11 erhalten wurden, die am zweiten Brückenkopf stets vollständig deuteriert waren ¹⁴⁾.

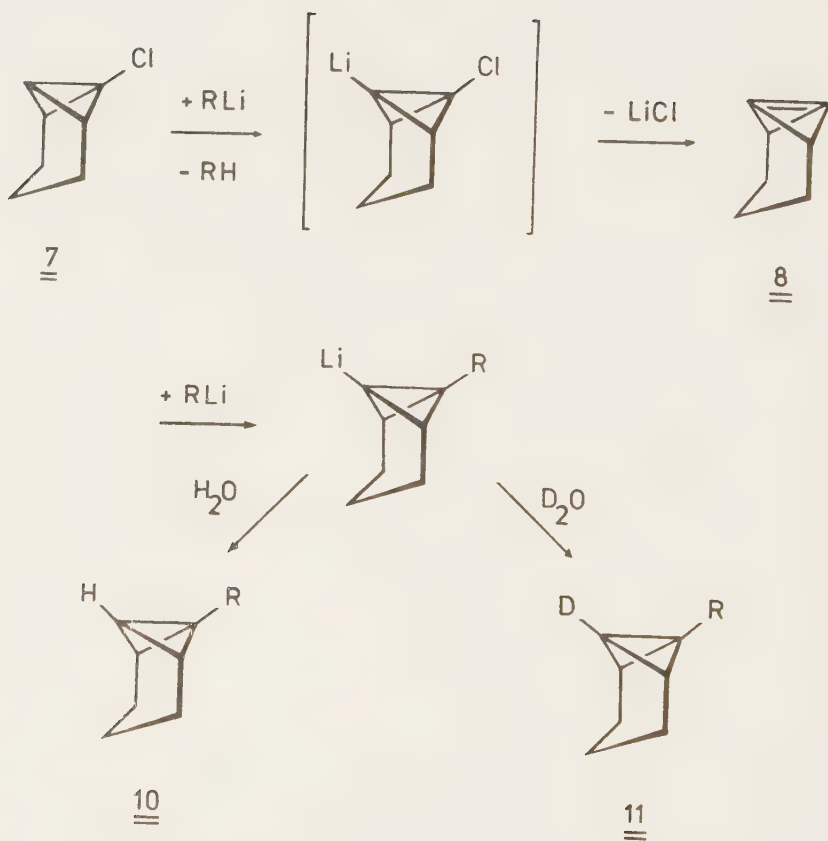
Diese Ergebnisse ließen sich nur mit einem Eliminierungs-Additionsmechanismus deuten, wie er im Schema I angegeben ist.

Die Tatsache, daß 1-Chlor-7-methyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]-heptan (12) mit n-Butyllithium zu keiner Reaktion führt ¹⁴⁾, ist eine weitere Bestätigung für die Richtigkeit des in Schema I angegebenen Mechanismus.



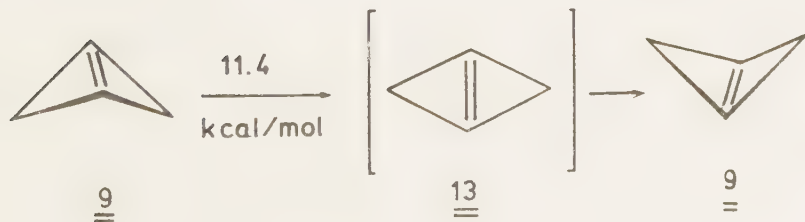
12

Schema I

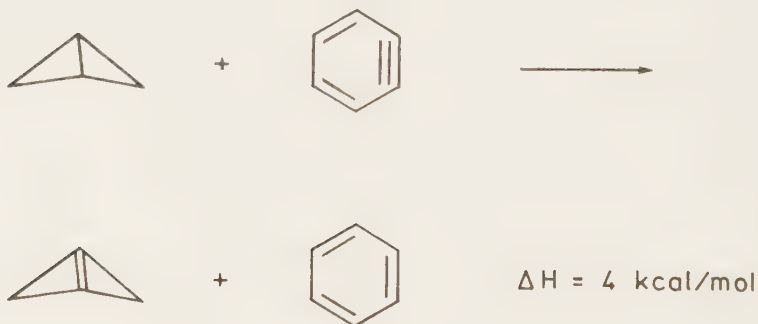


Die Einführung einer CC-Doppelbindung in einen carbocyclischen Dreiring ist mit beträchtlicher Zunahme der Spannungsenergie verbunden. Die Ringspannung des Cyclopropane beträgt 27 kcal/mol, die des Cyclopropene 53.7 kcal/mol ¹⁵⁾. Es ergibt sich damit die berechnete Frage, ob das Bicyclo-[1.1.0]but-1(3)-en-System überhaupt einem Energieminimum auf der C₄H₄-Energiehyperfläche entspricht - eine notwendige Voraussetzung für das Vorliegen einer Zwischenstufe. Dieses Problem wurde mit theoretischen Hilfsmitteln untersucht und führte zu einem positiven Ergebnis ¹⁶⁾.

Die quantenchemische Berechnung nach der ab-initio-Methode lieferte mit verschiedenen Basissätzen das Bicyclobuten 9 stets als lokales Energieminimum, die errechnete Struktur (4-31G) zeigte ein abgewinkeltes Bicyclobutengerüst 9, die Energie der Ringinversion (9→13→9) betrug 11.4 kcal/mol (6-31G*) ¹⁶⁾.



Ist es überhaupt möglich, unter den oben genannten experimentellen Bedingungen das Bicyclobuten energetisch zu erreichen ? Auch hier lieferten die theoretischen Arbeiten von H.-U.Wagner ¹⁷⁾ eine positive Antwort:



Die mit dem ab-initio-Verfahren (STO-3G) errechnete Enthalpie der oben formulierten isodesmischen Reaktion an geometrieoptimierten Strukturen betrug gerade +4 kcal/mol. Die Reaktion ist also beinahe thermoneutral. Dehydrobenzol kann durch HX-Eliminierung mit starken Basen schon unter milden Bedingungen erzeugt werden ¹¹⁾. Das errechnete Ergebnis läßt die Folgerung zu, daß geeignet substituierte Bicyclobutane, z.B. 7, unter ähnlich milden Bedingungen zum Bicyclobuten 9 eliminieren sollten.

2. Problemstellung

Bei den bisherigen präparativen und mechanistischen Untersuchungen zum Bicyclo[1.1.0]buten-Problem ¹⁴⁾ wurde 1-Chlortricycloheptan mit Organolithiumbasen umgesetzt. Letzteren fiel eine Doppelfunktion zu, nämlich im 1. Schritt als Base Chlorwasserstoff aus 7 zu eliminieren und im 2. Schritt als Nukleophil die reaktive Zwischenstufe 8 abzufangen.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es zuerst, diese beiden Reaktionsschritte sichtbar zu trennen und zwar durch Verwendung einer starken, aber nicht nukleophilen Base und eines starken, aber wenig basischen Nukleophils.

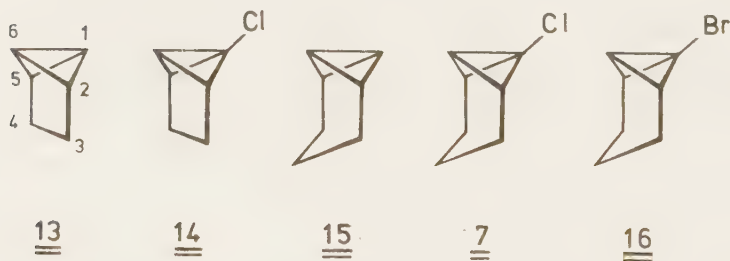
Zwischenstufenbeweise von reaktiven Olefinen sind besonders überzeugend, wenn letztere durch synchrone Cycloadditionsreaktionen abgefangen werden können, weil dann der Abfänger mit zwei reaktiven Zentren der Zwischenstufe gleichzeitig Bindung eingeht. Es war deshalb die zweite Aufgabenstellung zu untersuchen, ob das Bicyclobuten 8 durch Cycloadditionen abgefangen werden konnte.

Erfolgreiche Cycloadditionsreaktionen mit 8 führen zu [n.1.1]Propellan-Systemen. Solche Strukturen sind in der organischen Chemie bisher völlig unbekannt. Das Studium der Eigenschaften solcher Verbindungen ließ reichen Erkenntnis-

gewinn erwarten und galt als weiterer untersuchenswerter Punkt.

II. Zur Synthese der Ausgangsprodukte

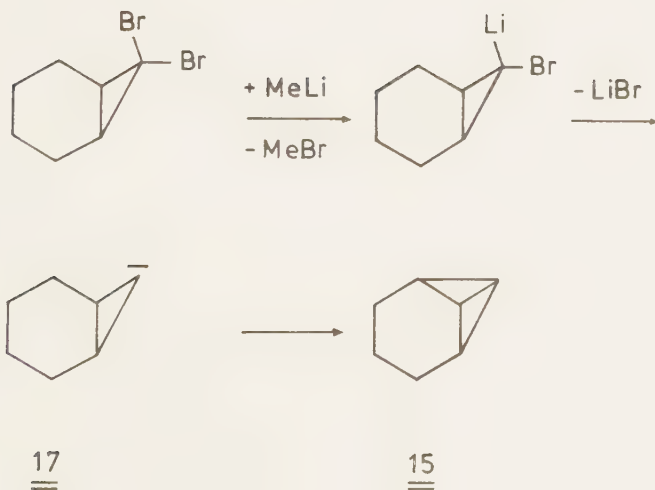
In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Bicyclobutansysteme verwendet, das Tricyclo[3.1.0. $O^{2,6}$]hexan (13) und das Tricyclo[4.1.0. $O^{2,7}$]heptan (15).



Der Kohlenwasserstoff 13 wurde nach einer Vorschrift von M.Christl ¹⁸⁾ durch Diimin-Reduktion von Benzvalen erhalten. Meine Beobachtungen bei der Synthese dieser Verbindung decken sich mit denen in der Literatur ¹⁸⁾ angegebenen, so daß sich ein weiterer Kommentar erübrigt.

Die Darstellung von 15 ^{19,20)} läuft über eine Carbeninsertions-Reaktion ab (siehe Schema II). Optimale und reproduzierbare Ausbeuten an 15 (40-45%) wurden erhalten, wenn das Carben 17 bei 0°C generiert wurde.

Schema II

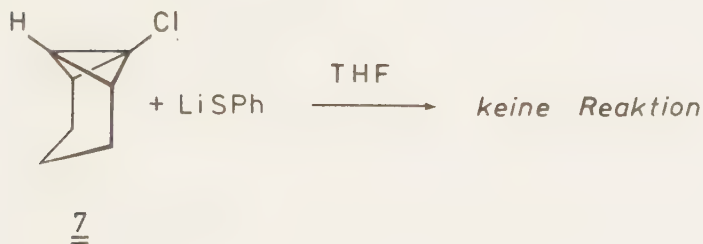


Die Einführung eines Chlors in die Brückenkopfpositionen von 13 bzw. von 15 wurde über die entsprechenden Organolithiumverbindungen vollzogen, die ihrerseits wegen der bekannt hohen Acidität der Bicyclo[1.1.0]butanbrückenköpfe ^{21,22)} aus den Kohlenwasserstoffen mit n-Butyllithium erhalten wurden. Die Umsetzung der Lithiumbasen mit p-Toluolsulfonsäurechlorid lieferte 14 bzw. 7 ²³⁾ in Ausbeuten von ca. 50%. Das Bromid 16 wurde ganz analog aus 15, n-Butyllithium und anschließender Behandlung mit p-Toluolsulfonsäurebromid in einer Ausbeute von 45% erhalten. ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und Massenspektren sichern die Strukturen der neuen Verbindungen 14 und 16 zweifelsfrei (siehe experimenteller Teil).

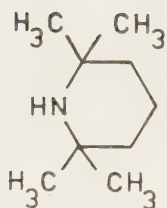
III. Sulfid-Substitution

Zu Beginn der vorliegenden Arbeit war bei der nukleophilen Brückenkopfsubstitution des 1-Chlortricycloheptans 7 nur Organolithiumbasen als Nukleophile eingesetzt worden. Die Palette neuartiger Bicyclo[1.1.0]butane sollte sich durch den Einsatz von Heteronukleophilen beträchtlich erweitern lassen. Da organische Thiolatanionen zu den stärksten Nukleophilen zählen ²⁴⁾, lag es nahe, Lithiummercaptide als Austauschpartner zu verwenden.

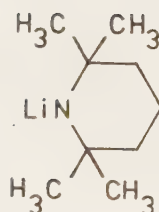
Die direkte Einwirkung von Lithiumthiophenolat auf 7 bei 0°C in Tetrahydrofuran war allerdings erfolglos. Selbst nach 24 h bei Raumtemperatur konnte nur Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden. Damit ist sicher nachgewiesen, daß eine direkte Substitution am Brückenkopf C-1 in 7 nicht abläuft.



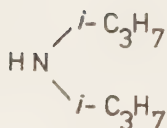
Die Reaktion von 7 mit Lithiumthiophenolat liefert das gewünschte Substitutionsprodukt, wenn man dem Nukleophil eine Hilfsbase zusetzt, die stark basisch und gleichzeitig schwach nukleophil ist. Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (18b)²⁵⁾ oder Lithiumdiisopropylamid (18d), jeweils erzeugt aus dem Amin 18a bzw. 18c, waren hierfür brauchbare Reagenzien.



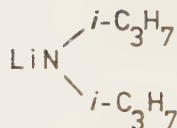
18a



18b



18c



18d

Die α -ständigen Methylgruppen behindern die Annäherung eines Elektrophils an den Stickstoff, das kleine Proton hat aber freien Zutritt.

Tropfte man zu einer Mischung aus 18b und Lithiumthiophenolat bei 0°C in Tetrahydrofuran das Chlorid 7 zu, so isolierte man nach wässriger Aufarbeitung den Thioether 19a zu 51%.



19

	R	% Ausb.
<u>a</u>	Ph	51
<u>b</u>	Et	43; 33
<u>c</u>	<i>t</i> -Bu	55

Die gleiche Reaktion mit Lithiumethylthiolat bzw. mit Lithium-tert-butylthiolat lieferte 19b bzw. 19c in Ausbeuten von 43% bzw. 55%. Auch das Bromid 16 unterlag der nukleophilen Substitution. Mit Lithiumethylthiolat und 18b isolierte man 19b zu 33%.

Die Konstitutionssicherung des Thioethers 19a basiert auf dem Vergleich der ^1H -NMR- und IR-Spektren mit denen identischen Materials, das im Arbeitskreis bereits früher auf anderem Wege ²³⁾ (nämlich aus 1-Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]-heptyllithium und Diphenyldisulfid) erhalten worden war. Die spektroskopischen und analytischen Daten von 19b und 19c lassen keinen Zweifel an der vorgeschlagenen Struktur.

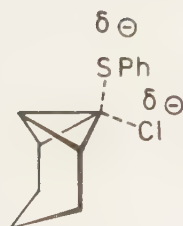
Das Ergebnis dieser Experimente ist in präparativer wie mechanistischer Hinsicht von Bedeutung: Die Tatsache, daß Heteroatomnukleophile erfolgreich in die Brückenkopfsubstitutionsreaktion der 1-Halogenbicyclobutane einzusetzen waren, initiierte in der hiesigen Gruppe weitere erfolgreiche Umsetzungen mit Lithiumamiden ²⁶⁾. Ebenso bedeutend ist der mechanistische Aspekt. Der völlig negative Ausgang der Umsetzung des Chlorids 7 mit Lithiumthiophenolat ohne Hilfsbase stellt sicher, daß ein direkter "monozentrischer" Austausch von Thiolat gegen Chlorid ausgeschlossen ist. Mir schien von vornherein ein S_N1 -Prozeß über das Kation 20 ebenso undenkbar wie eine S_N2 -Reaktion unter Retention (über 21a oder 21b).

Gesicherte Beispiele für den zweiten Prozeß sind praktisch unbekannt ²⁷⁾, obwohl nach theoretischen Arbeiten ²⁸⁾ ein solcher Weg am carbocyclischen Dreiring am ehesten wahrscheinlich wäre.

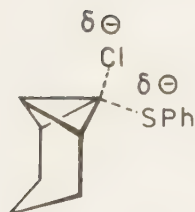
Ein ionischer Prozeß mit 20 als Zwischenstufe unter den von mir verwendeten Reaktionsbedingungen ist völlig undenkbar. Die ^{13}C -H-Kopplung des Brückenkopf-C-Atoms mit dem Brückenkopfproton beträgt 200.3 Hz ²¹⁾. Nach der von Müller und Pritchard ²⁹⁾ angegebenen Beziehung errechnet sich hieraus der s-Charakter dieser CH-Bindung zu 40%, das Kohlenstoff-orbital des Brückenkopfs, das das Proton bindet, ist demnach $sp^{1.5}$ hybridisiert. Im Kation 20 wäre dieses $sp^{1.5}$ -Hybrid



20



21b

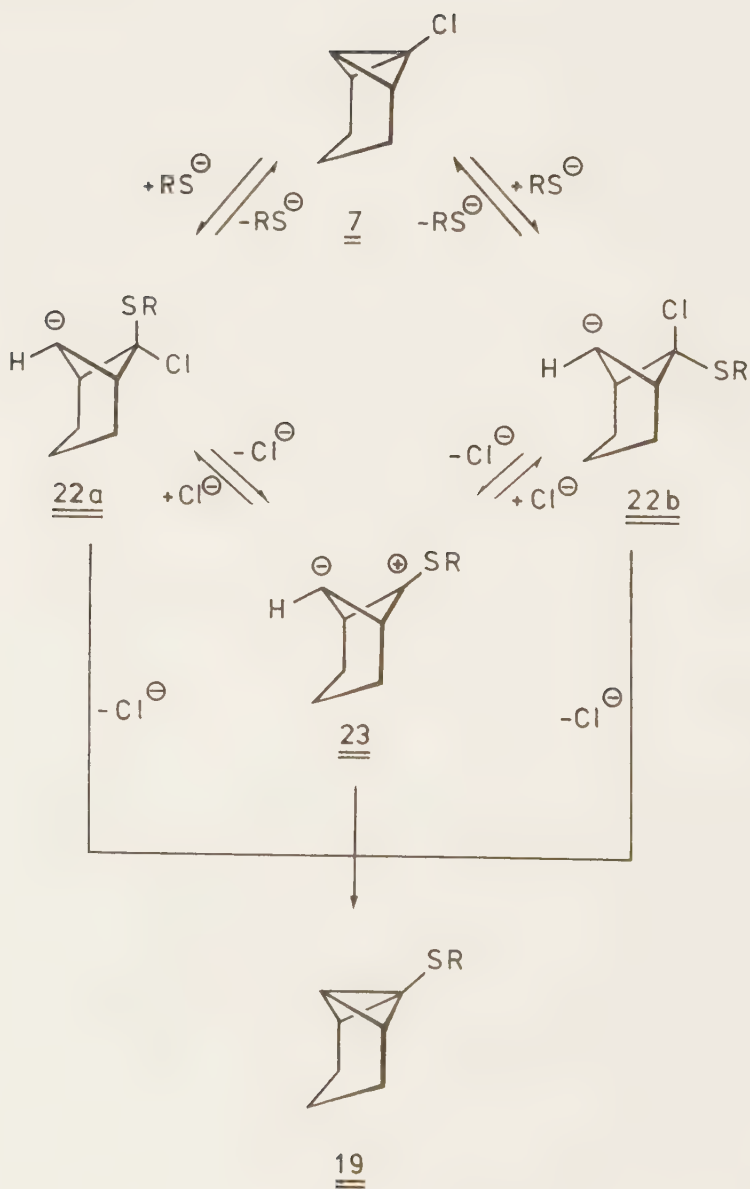


21a

das leere Orbital des ionischen Zentrums. Die mangelnde Bereitschaft von Brückenkopfhalogeniden zur Ausbildung von Carbenium-Ionen mit leerem sp^3 -Hybridorbital ³⁰⁾, läßt die sichere Extrapolation zu, daß das Kation 20 außerhalb jeder Realität liegt.

Zu erwägen war aber der Additions-Eliminierungsmechanismus im Schema III:

Schema III



Hier würde das Nukleophil unter Öffnung der Bicyclo-[1.1.0]butan-Zentralbindung das Addukt-Anion 22a oder 22b ergeben, das entweder über 23 oder direkt unter Chloridaustritt 19 liefert. Besonders dieser Mechanismus wird durch das vorliegende Experiment ausgeschlossen, weil er keine Hilfsbase nötig hätte.

Die hier diskutierten Versuche zeigen ganz klar, daß am Prozeß der nukleophilen Substitution von 7 eine Zwischenstufe beteiligt sein muß. Diese Zwischenstufe entsteht aus 7 mit Hilfe einer starken Base. In Anbetracht der bekannten Analogien für nukleophile Substitutionen, die nach einem Eliminierungs-Additions-Mechanismus ablaufen ¹⁰⁾, scheint die Annahme zwingend, daß hier als Zwischenstufe nur das Bicyclobuten-Derivat 8 formuliert werden kann.

IV. Abfangversuche mit 6-Ring-1,3-dienen

Die Hypothese, daß das Brückenkopfolefin 8 als Zwischenstufe der nukleophilen Substitution von 7 durchlaufen wird, würde eine beträchtliche Stütze erfahren, wenn man 8 als Diels-Alder-Addukt abfangen könnte. Bei Abfangversuchen des Dehydrobenzols hatten sich vor allen Dingen cis-fixierte 1,3-Diene bewährt ¹⁰⁾, Diene also, deren π -System notwendigerweise

in ein Ringsystem eingespannt war. Anthracen und Furan und sich hieraus ableitende Systeme hatten dort vorzügliche Resultate ergeben.

In diesem Kapitel wird über Diels-Alder-Abfangversuche von zwei verschiedenartigen Bicyclobutenen mit Anthracen und 9-substituierten Anthracenen sowie mit Cyclohexa-1,3-dien berichtet.

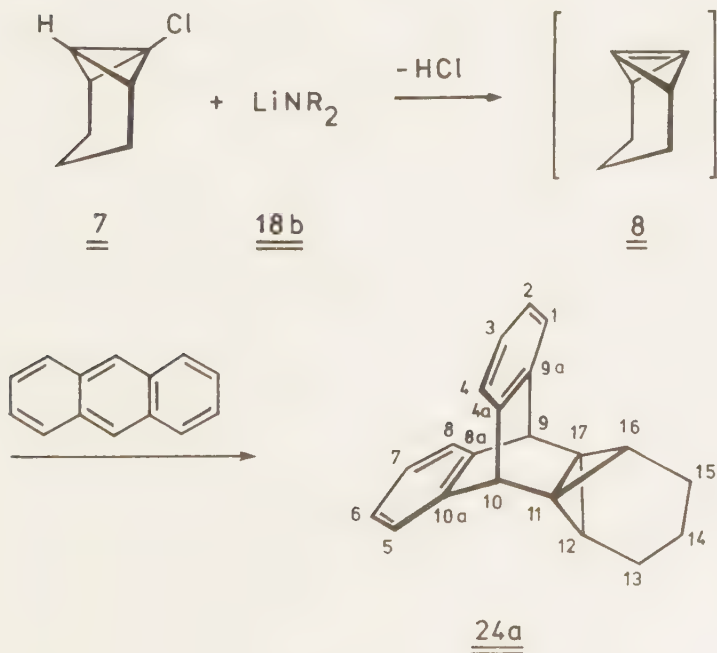
1. Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1(7)-en (8)

a. 8 und Anthracen

Da das Brückenkopfolefin 8 vermutlich ausgeprägt elektrophilen Charakter besitzt, mit Nukleophilen also rasch reagiert, schien es erforderlich, 8 in Diels-Alder-Abfangexperimenten wieder durch eine starke, nicht nukleophile Base zu erzeugen. Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid und Lithiumdiisopropylamid waren hierfür gleichermaßen gut geeignet. Als Lösungsmittel wurde immer wasserfreies Tetrahydrofuran verwendet, das die vorgelegten Basen auch bei tiefer Temperatur (-78°C) noch gut löste.

Alkylolithiumverbindungen, aber auch Lithiumamide vermögen Tetrahydrofuran in der α -Position zum Sauerstoff zu metallieren ³¹⁾. Um diese unerwünschte Nebenreaktion, die ein zusätzliches Nukleophil ins Spiel bringen würde, möglichst auszuschalten, wurde die Reaktionstemperatur um ca. -40°C bis

-30°C gewählt. In einem typischen Experiment tropfte man das Chlorid 7 während mehrerer Stunden zu einer auf -40°C gekühlten Mischung, die aus der Base, Anthracen und Tetrahydrofuran bestand. Die wässrige Aufarbeitung lieferte ein Rohmaterial, das noch Anthracen enthielt. Dies wurde durch Kugelrohrdestillation im Hochvakuum bei 80-105°C entfernt. Zwischen 115-130°C erhielt man zu 31% ein neues farbloses Sublimat, dem die Struktur des Diels-Alder-Adduktes 24a zugeordnet wurde:



Die Konstitution von 24a basiert neben den analytischen Daten und dem Molekulargewicht auf dem Massenspektrum, dem ^1H - und dem ^{13}C -NMR-Spektrum. Die beiden letzteren sind in Abb. 1 wiedergegeben.

Im ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von 24a erscheint bei $\delta = 1.26$ ein enges 6-Protonenmultiplett, das der Trimethylenbrücke zuzuordnen ist (13-H_2 , 14-H_2 , 15-H_2). Das 2-Protonensignal bei $\delta = 2.18$ stammt von den beiden Protonen am C-12 und C-16, während das scharfe Singulett bei $\delta = 4.60$ den Protonen am C-9 und C-10 zuzuordnen ist. Die Aromaten-Protonen erscheinen zentriert im Bereich bei $\delta = 7.15$ als AA'BB'-System. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von 24a zeigt unter Protonenentkoppelung, wie erwartet, 8 Signale und beweist damit die hohe Symmetrie der Verbindung.

Bei der Zuordnung der ^{13}C -Signale von 24a war offen, ob die Doubletts bei $\delta = 46.68$ und $\delta = 53.91$ zu C-9, C-10 oder C-12, C-16 gehörten. Ich habe diese Frage durch Deuterium-Substitution am C-9 des Adduktes 24a gelöst. Zu diesem Zweck wurde 9-Bromanthracen mit der äquimolaren Menge von *n*-Butyllithium in Ether zur Reaktion gebracht und nach vollzogenem Halogen-Metallaustausch das metallorganische Zwischenprodukt mit Deuteriumoxid zersetzt. Das ^1H -NMR-Spektrum des nach Aufarbeitung isolierten Anthracens zeigte vollständige Deuterierung der 9-Position.

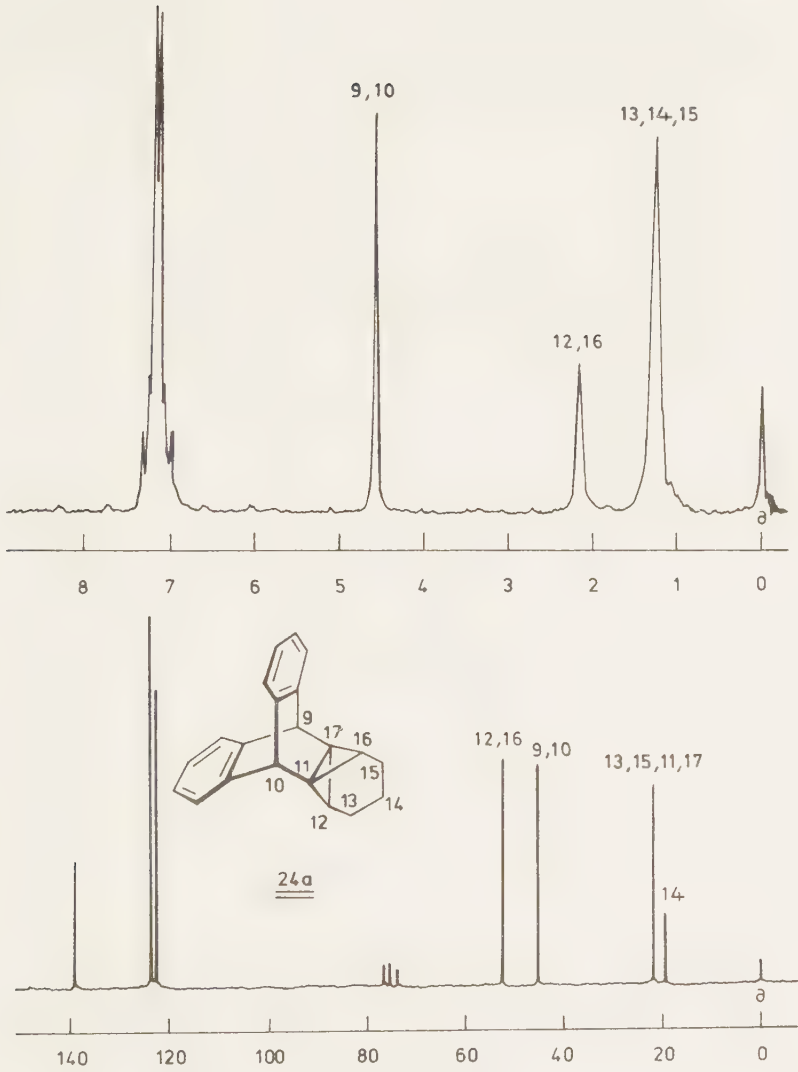
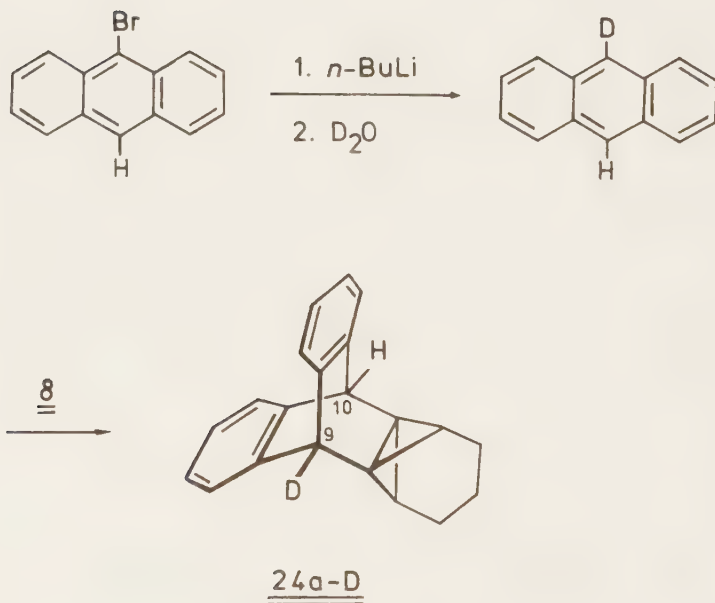


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum (oben) und ^{13}C -NMR-Spektrum (unten)
von 24a in CDCl_3

Aus diesem Material und 7 wurde, wie oben für die Synthese von 24a beschrieben, das deuterierte Material 24a-D erzeugt:



Im 1H -NMR-Spektrum zeigte 24a-D für das Singulett bei $\delta = 4.60$ die halbe Intensität wie für das Multipllett bei $\delta = 2.18$. Während im ^{13}C -NMR-Spektrum die Signale bei $\delta = 46.68$ und 53.91 etwa gleiche Intensität aufweisen, ist

die Intensität des ersten Signals im ^{13}C -NMR-Spektrum von 24a-D auf die Hälfte gesunken. Mit dieser Information sind die fraglichen ^{13}C -Signale eindeutig zuzuordnen und zwar stammt das Dublett bei $\delta = 53.91$ von C-12 und C-16, das bei $\delta = 46.68$ von C-9 und C-10.

Einen ersten Hinweis auf diese Zuordnung hatte bereits das protonen-teilentkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum von 24a geliefert. Bekanntlich wird durch die Teilentkopplung zwar die korrekte Multiplizität des ^{13}C -NMR-Signals wiedergegeben, aber mit einer verkleinerten unrealistischen Kopplungskonstanten. Während der Absolutbetrag der Kopplungskonstanten bei diesem Verfahren verloren geht, bleiben Aussagen über die relative Größe von zwei Kopplungen meist noch erhalten. Das trifft auch für 24a zu. Das Dublett bei $\delta = 53.91$ ist stärker aufgespalten als das bei $\delta = 46.68$, woraus geschlossen werden kann, daß das zum Tieffeldsignal gehörende C-Atom den Wasserstoff über ein Orbital mit relativ hohem s-Charakter bindet. Dies trifft aber eher für C-12 bzw. C-16 (Hybridisierung zwischen sp^2 und sp^3) zu, weniger für C-9 bzw. C-10 (hier sp^3 -Hybridisierung).

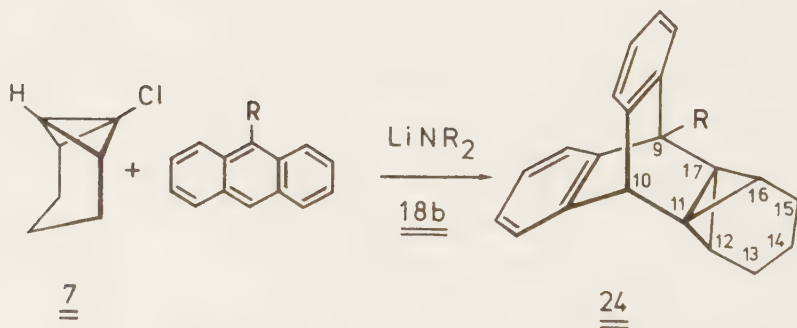
Letzte Zweifel an der Adduktstruktur von 24a wurden durch die Röntgenstrukturanalyse beseitigt, die weiter unten diskutiert wird.

Es sei darauf hingewiesen, daß 24a das Strukturelement des [4.1.1]Propellan-Systems enthält ³²⁾. Solche Verbindungen,

zu denen bisher synthetisch keinerlei Zugang existierte, können nun durch Diels-Alder-Addition des intermediären Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-ens 8 an geeignete 1,3-Diene leicht dargestellt werden. Hierdurch wird jetzt ebenfalls das systematische Studium der Eigenschaften dieser Verbindungs-klasse möglich.

b. 8 und 9-substituierte Anthracen-Derivate

Es gelang auch, 9-substituierte Anthracenderivate als Abfänger für 8 einzusetzen und zwar unter den gleichen Bedingungen wie bei der Anthracen-Addukt-Bildung.



Auch hier erwies sich die Abtrennung von überschüssigem Anthracen-Material als nicht ganz einfach. In den meisten Fällen leistete die Hochvakuum-Sublimation gute Dienste.

Da die Temperaturen, denen die Rohaddukte ausgesetzt waren, bei diesem Verfahren aber recht hoch waren, ist es denkbar, daß Ausbeuteminderungen durch unerwünschte Nebenreaktionen eingetreten waren.

Tab. 1. Ausbeute von 9-substituierten Anthracenen an 8

R	H	CH ₃	Cl	Br	CN	OCH ₃
<u>24</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>	<u>f</u>
% Aus- beute	31	44	14	5	0.7	34

Die isolierten Ausbeuten hängen, wie Tabelle 1 andeutet, ziemlich stark vom 9-ständigen Substituenten ab. Besitzt er Donorqualität, wie etwa die Methyl- oder Methoxygruppe, ist die Ausbeute gut; kommt ihm aber Acceptorwirkung zu, geht sie stark zurück. Dieses Ergebnis könnte so interpretiert werden, daß die Zwischenstufe 8 elektrophilen Charakter besitzt. Exakt wäre diese Aussage nur zulässig, wenn Konkurrenzexperimente durchgeführt worden wären, was bisher nicht geschehen ist.

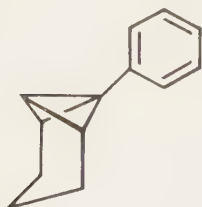
Die Strukturen der Addukte 24b-24f basieren neben den analytischen Daten wieder besonders auf den Massenspektren, den ^1H -NMR- und den ^{13}C -NMR-Spektren, die in Kap. IX gemeinsam diskutiert werden und in Tabelle 7 zusammengefaßt sind. Erwähnt sei noch, daß der Versuch, 8 an 9,10-Dibrom-anthracen zu addieren, nicht gelang.

c. 8 und Cyclohexa-1,3-dien

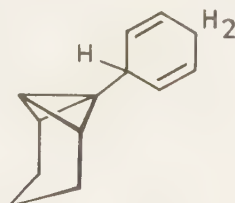
Die Umsetzung des 1-Chlortricycloheptans 7 mit Cyclohexa-1,3-dien in Gegenwart von Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid verlief unvorhergesehen komplex ab. Durch fraktionierende Hochvakuumdestillation des Reaktionsgutes gelang es, 1-Phenyl-tricyclo[4.1.0. 2,7]heptan (25) abzutrennen und durch sein ^1H -NMR- und sein Massenspektrum eindeutig zu identifizieren (33). Die Ausbeute an 25 betrug allerdings nur 4%. Die Hauptfraktion erwies sich laut GC-Analyse als ein Fünfkomponentengemisch, das sich durch präparative GC nicht weiter auftrennen ließ.

Über den Bildungsweg zu 25 läßt sich Eindeutiges nur schwer sagen. Grundsätzlich kann das Bicyclo[1.1.0]buten-Derivat 8 - wie auch das Dehydrobenzol - mit Cyclohexa-1,3-dien ³⁴⁾ nicht nur zum Cycloaddukt 26 führen, sondern auch über die En-Reaktion die Verbindung 27 ergeben. Eine Dehydrierung von 27 könnte dann das beobachtete 25 erbracht haben. Als Dehydrierungsmittel könnte in diesem Fall unter Umständen das Bicyclobuten 8 selbst gedient haben. Es sei allerdings nicht

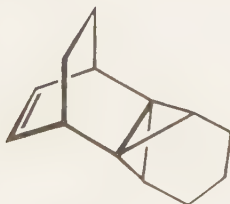
verschwiegen, daß die verwendeten Reaktionsbedingungen einen trivialeren Weg zu 25 zulassen. Es ist denkbar, daß die Base 18b zumindest partiell, das 1,3-Cyclohexadien zum Anion 28 deprotoniert, das dann mit 8 unter nukleophiler Addition zu 29 führt, dessen Dehydrierung ebenfalls 25 ergeben sollte.



25

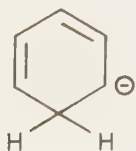


27

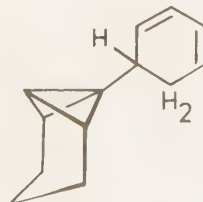


26

Klare Evidenz für das Diels-Alder-Addukt 26 konnte im ^1H -NMR-Spektrum nicht entdeckt werden; der hohe Polymerenanteil bei dieser Reaktion läßt aber präzise Aussagen nicht zu.



28



29

2. Tricyclo[3.1.0.O^{2,6}]hex-1(6)-en (30) und Anthracen

Es stellte sich die interessante Frage, ob sich die mit dem 1-Chlortricycloheptan-Derivat 7 erzielten Ergebnisse auch auf andere 1-Chlorbicyclo[1.1.0]butane übertragen ließen. Ich habe ein weiteres Beispiel, nämlich das 1-Chlortricyclo-[3.1.0.O^{2,6}]hexan (14), in meine Untersuchungen mit einbezogen und das Resultat war positiv. Beim Vermischen von 14 mit Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (18b) in Gegenwart von Anthracen, wieder in wasserfreiem Tetrahydrofuran als Lösungsmittel, bildet sich das 1:1-Addukt 31 in einer Ausbeute von 36%.

Auch hier muß als reaktive Zwischenstufe das Tricyclo-[3.1.0.O^{2,6}]hex-1(6)-en (30) angenommen werden, das sich mit Anthracen zu 31 vereinigt. Es ist erwähnenswert, daß 30 ein neues C₆H₆-Isomer darstellt, das das Kohlenstoffgerüst des Benzvalens besitzt, sich von diesem aber durch Lage und Energieinhalt seiner CC-Doppelbindung unterscheidet. "Iso-benzvalen" wäre für 30 ein zutreffender Name. Die Verkleinerung des Diederwinkels der Cyclopropen-Ringhälften in 30 durch die Zweikohlenstoffklammer ist offensichtlich nicht verbunden mit einem unzulässigen Anstieg der Ringspannung in 30. Die Struktursicherung des Adduktes 31 basiert wieder neben der CH-Analyse und dem Massenspektrum hauptsächlich auf dem ¹H-NMR- und dem ¹³C-NMR-Spektrum, die in Abb. 2 wiedergegeben sind.

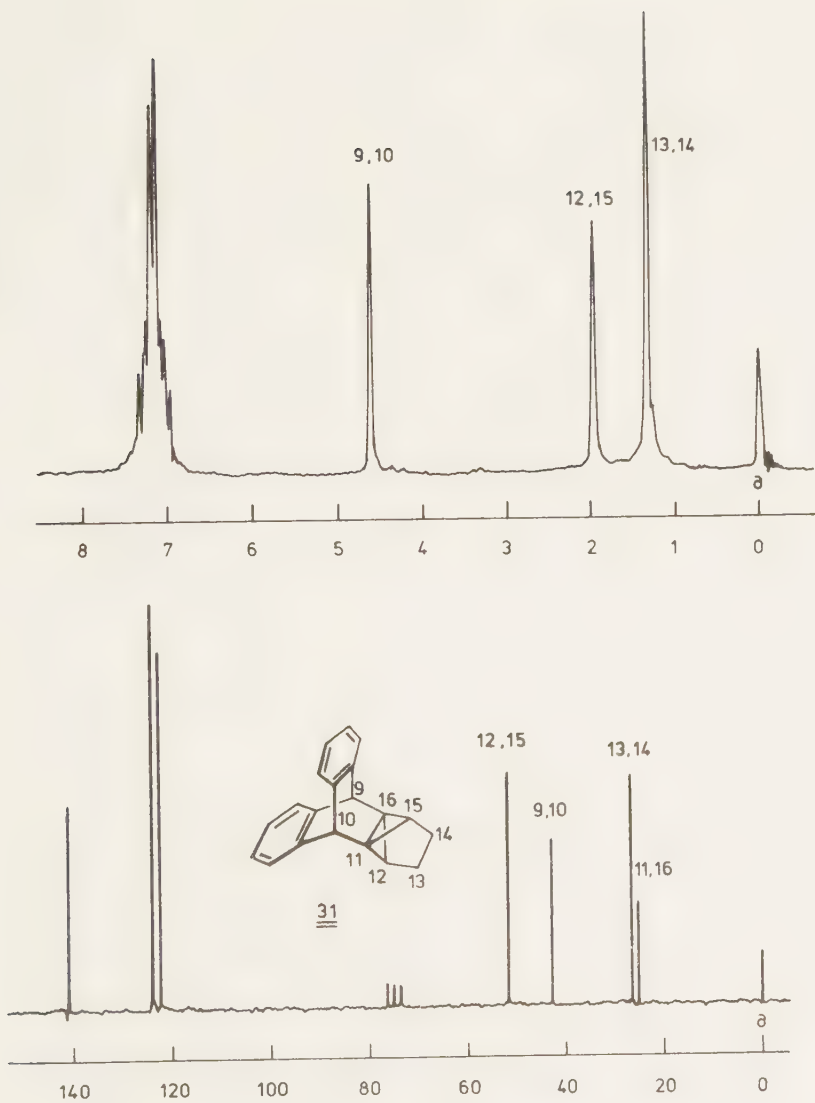
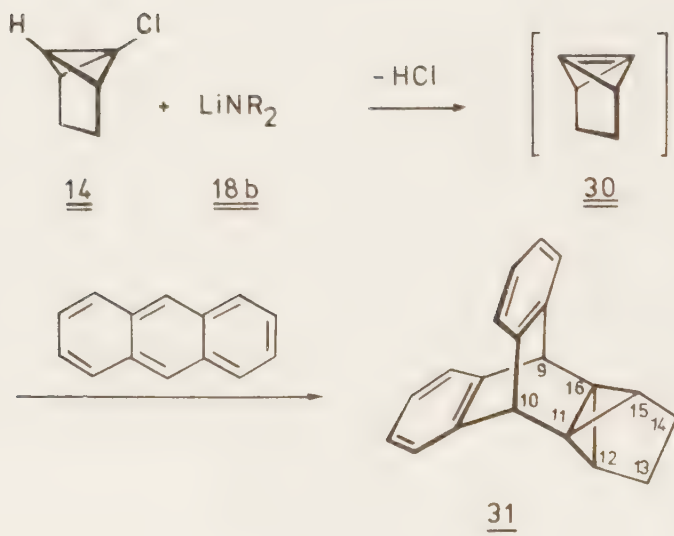


Abb. 2. ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum von 31 in CDCl₃



Die Methylengruppen der Zweikohlenstoffbrücke (13-H₂ und 14-H₂) erscheinen im ¹H-NMR-Spektrum als scharfes Singulett bei $\delta = 1.57$, die Brückenkopfprotonen an C-12 bzw. C-15 ebenfalls als Singulett bei $\delta = 2.00$. Die Kopplung dieser Protonengruppen zueinander muß außerordentlich klein sein. Das ¹³C-NMR-Spektrum von 31 weist im Bicyclo[1.1.0]butan-Teil gerade im Vergleich mit dem von 24a eine charakteristische Tieffeldverschiebung der

Brückenkopf-Atome C-11 bzw. C-16 auf, die im Kapitel IX gesondert diskutiert werden.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß der Wechsel vom Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan- zum Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]-hexan-System keine andersartige Chemie hervorgebracht hat.

V. Abfangversuche mit 5-Ring-1,3-dienen

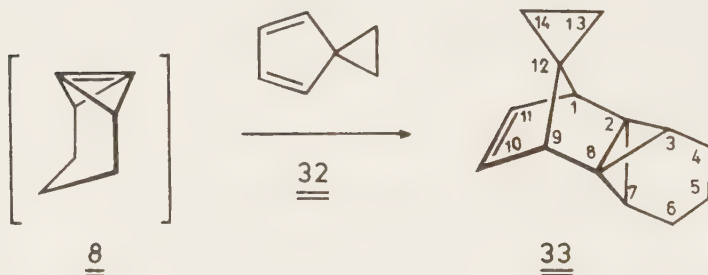
Cyclopentadiene, Furan und Diphenylisobenzofuran sind bewährte Abfänger für hochreaktive Olefine. Sie boten sich auch im vorliegenden Fall als 1,3-Dienkomponente für das Bicyclo[1.1.0]buten-Derivat 8 an .

1. 8 und 5,5-Dimethylen-cyclopentadien

Cyclopentadien kommt als Abfänger für 8 aus praktischen Gründen nicht in Betracht, weil das Olefin 8 im stark basischen Medium erzeugt wird; in diesem würde das Abfänger-reagens Cyclopentadien sofort deprotoniert. Das leicht zugängliche 5,5-Dimethylen-cyclopentadien ³⁵⁾ (32) ist nicht mehr spontan anionisierbar, es sollte einen brauchbaren Additionspartner für 8 darstellen.

In der Tat lieferte die Reaktion des Chlorderivats 7 mit Lithiumdiisopropylamid (18d) in Tetrahydrofuran im Temperaturbereich von -20 bis 0°C in Gegenwart von 32 das

Propellan-Addukt 33 in einer Ausbeute von 38%.



Das hier erhaltene Reaktionsprodukt stellt ein [3.1.1]-Propellan-Derivat dar. Eine gemeinsame Eigenschaft dieses Vertreters und der weiter unten beschriebenen [3.1.1]-Propellane war ihre Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff und ihre thermische Sensibilität. Schon im Bereich von 50-80°C traten thermisch ausgelöste Umlagerungen ein, die eine Reinigung der meist flüssigen Addukte gravierend erschwerten. Das traf auch für 33 zu. Das ^1H -NMR- und das ^{13}C -NMR-Spektrum des Rohadduktes lassen keine Zweifel am Vorliegen von 33 aufkommen. Die fraktionierte Hochvakuumdestillation liefert aber stets Material, das bereits vom Produkt der thermischen Umlagerung begleitet war. Die

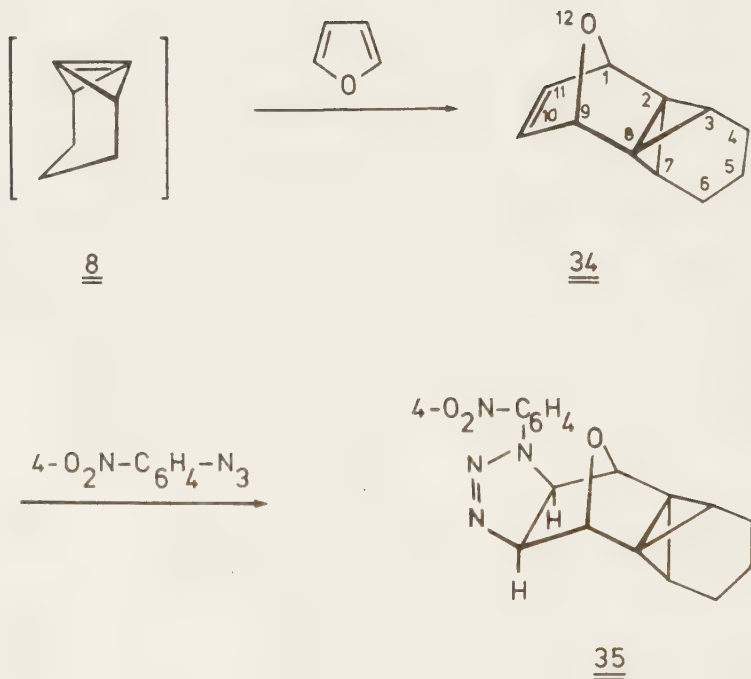
Thermolyse von 33 wird in Kap. VIII näher beschrieben.

2. 8 und Furan und substituierte Furane

Furan gilt als sicheres Nachweisreagens für Dehydrobenzol, mit dem es zu 88% ein 1:1-Addukt bildet ¹⁰⁾. Aufgrund einer nicht zu übersehenden Ähnlichkeit im reaktiven Verhalten von Dehydrobenzol und dem Bicyclobuten 8 lag es nahe, auch Furan als Abfänger für dieses Brückenkopfolefin zu verwenden. In der Tat lieferte die Umsetzung von 7 mit Lithiumdiisopropylamid in Tetrahydrofuran bei -20°C in Gegenwart von 5 Moläquiv. Furan zu 47% das flüssige 1:1-Addukt 34.

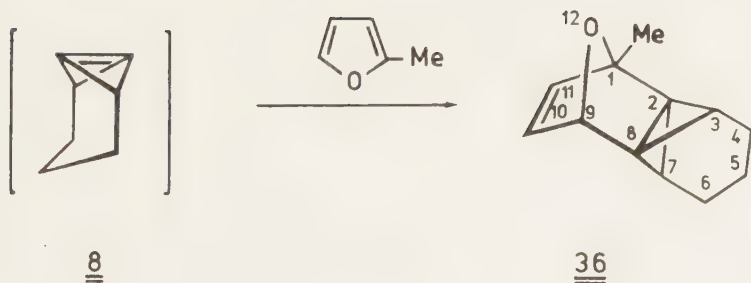
Dieses Oxa[3.1.1]propellan-Derivat zeigte die oben für 33 diskutierten Eigenschaften hoher thermischer Labilität, gepaart mit ausgeprägter Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff, mit dem es ein festes Polymeres bildete. Hier gelang es durch fraktionierte Destillation, ein analysenreines Präparat zu erhalten.

Massenspektrum, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren sichern die Konstitution von 34 zweifelsfrei. Die Doppelbindung in 34 ist gespannt, sie sollte deshalb mit organischen Aziden zu Δ^2 -1,2,3-Triazولين reagieren. In der Tat lieferte die Umsetzung von p-Nitrophenylazid und 34 zu 85% ein festes, bei 160-162°C schmelzendes Addukt, dessen ¹H-NMR-Spektrum eindeutig die Struktur 35 beweist. Es sei



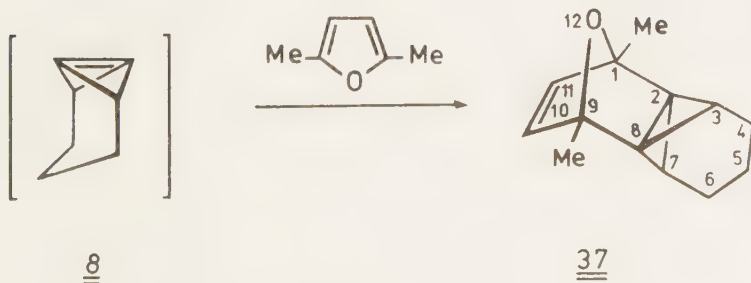
allerdings nicht verschwiegen, daß das Propellan 35 die Sauerstoffempfindlichkeit von 34 geerbt hat. Die Säuberung von 35 bis zur Analysenreinheit gestaltete sich deshalb recht schwierig und wenig erfolgreich.

2-Methylfuran und 8 erbrachten in einem zur Darstellung von 34 analogen Ansatz das Addukt 36 in einer Ausbeute von 19%.



Auch hier erwies sich die Reinigung des Produktes, dessen Konstitution durch das ^1H -NMR-Spektrum belegt ist, als problematisch.

2,5-Dimethylfuran und 8 führten in 53%iger Ausbeute zum erwarteten Oxa[3.1.1]propellan 37.



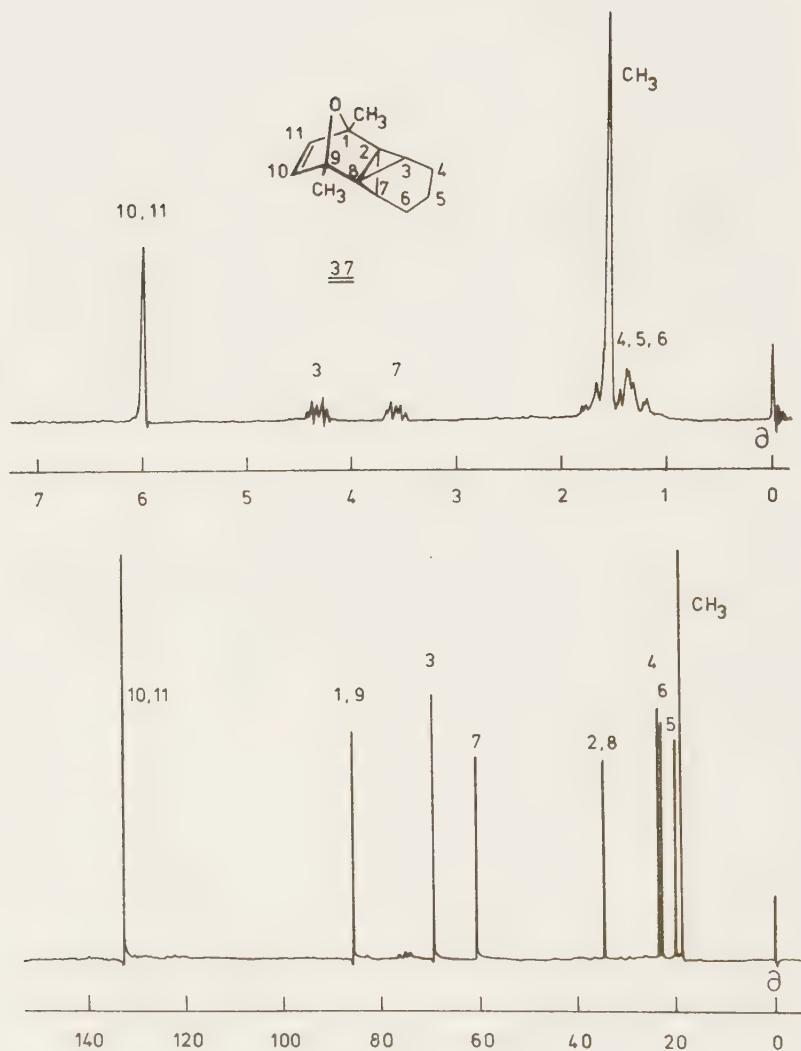
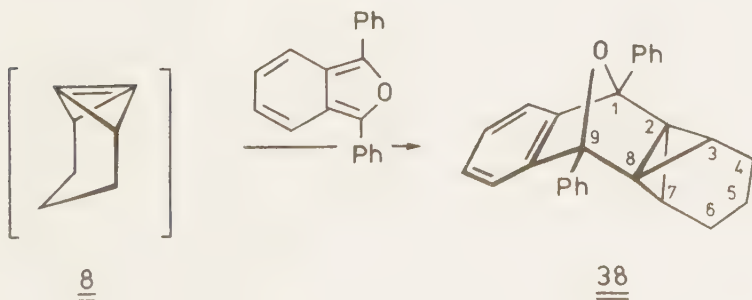


Abb. 3. ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum von 37 in CDCl_3

Diese Verbindung besitzt eine reduzierte Sauerstoffempfindlichkeit, was vermutlich auf die die zentrale Bicyclo[1.1.0]butan-Bindung sterisch abschirmende Wirkung der Methylgruppen zurückzuführen ist. Die Konstitution von 37 beruht wieder auf dem Massenspektrum, dem ^1H -NMR- und dem ^{13}C -NMR-Spektrum; die beiden letzteren sind in Abb. 3 wiedergegeben.

3. 8 und Diphenylisobenzofuran

Auch Diphenylisobenzofuran erwies sich als wertvoller Abfänger für das Bicyclobuten 8. Ein Ansatz, bei dem das Chlorid 7 zu einer Mischung aus dem Dien und Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (18b) in Tetrahydrofuran bei -20°C zugetropft wurde, erbrachte 42% des 1:1-Adduktes 38, das



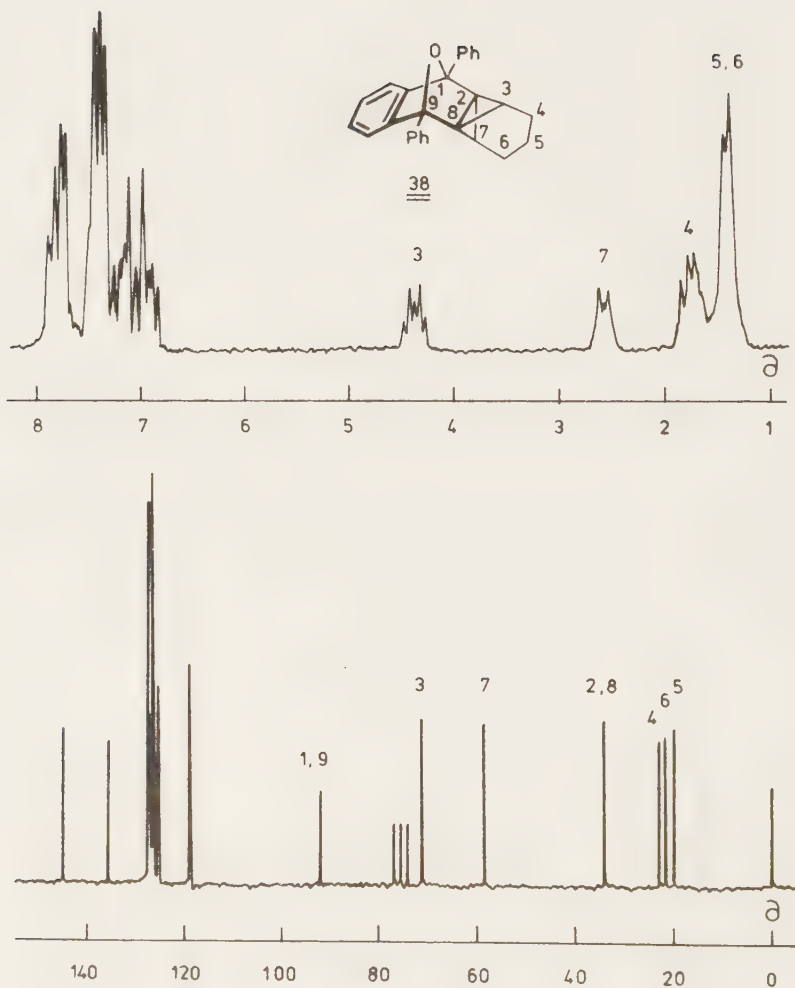


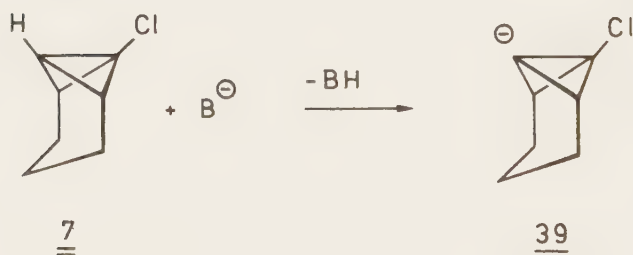
Abb. 4. ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektrum von 38 in CDCl₃

in Form farbloser Kristalle anfiel. Das Produkt ließ sich durch Tieftemperaturkristallisation aus Acetonitril reinigen. Seine Struktursicherung erfolgte wiederum spektroskopisch, wobei sich neben der Verbrennungsanalyse besonders das Massenspektrum, das ^1H -NMR- und das ^{13}C -NMR-Spektrum als aussagekräftig erwiesen. Das ^1H -NMR- und das ^{13}C -NMR-Spektrum sind in Abb. 4 wiedergegeben. Auch von 38 wurde eine Röntgenstrukturanalyse erstellt, deren Ergebnis in Kap. VII diskutiert wird.

VI. Adduktbildung als mechanistische Evidenz für die Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-en-Zwischenstufe

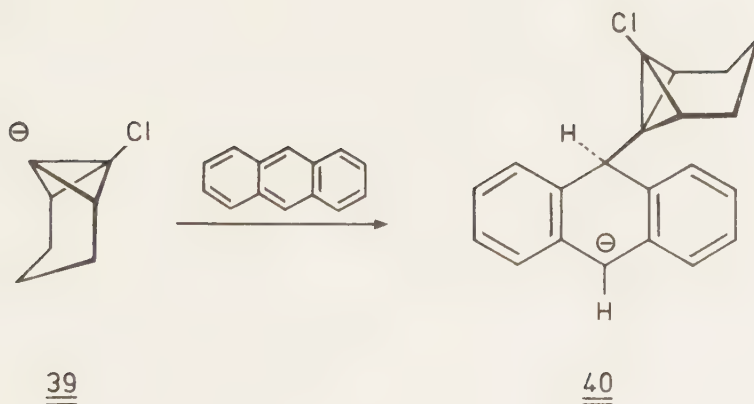
Für die Bildung der in den beiden letzten Kapiteln beschriebenen Addukte wurden die Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-en-Derivate 8 bzw. 30 als reaktive Zwischenstufe verantwortlich gemacht. Darf man das Entstehen dieser Propellane wirklich als gültigen Beweis für das Auftreten von 8 und 30 ansehen? Die strenge Reaktionsmechanistik erkennt Zwischenstufenbeweise aufgrund von Endproduktstrukturen allein nicht an ³⁶⁾, es sei denn es werden alle alternativen Wege vom Ausgangsmaterial zum Endprodukt ausgeschlossen, die die Zwischenstufe umgehen. In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, daß es für die Adduktbildung keine vernünftige Alternative gibt.

Bei der Umsetzung des Chlorids 8 mit einer Base vollzieht sich zuerst sicherlich die Deprotonierung des zweiten Bicyclobutan-Brückenkopfes zu 39.



Es kann leider nicht mit Bestimmtheit gesagt werden, ob 39 eine echte Zwischenstufe darstellt. Deuterierungsversuche von 7 unter Basenzusatz brachten kein positives Ergebnis. Wenn 39 Lebensdauer zukommt, könnte es sich in der Tat an Anthracen zum Anion 40 addieren. Die Anlagerung metallorganischer Verbindungen an diesen Aromaten ist bekannt ³⁷⁾.

Wie aber soll sich der Ringschluß in 40 vollziehen? Ich habe bereits eingangs erwähnt, daß 7-Methyl-1-chlor-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan mit n-Butyllithium in Ether selbst nach 14 Stunden keine Reaktion zeigt ¹⁴⁾.



Deshalb sollte auch hier eine nukleophile Verdrängung des Chloridanions unter Bildung von 24a nicht möglich sein. An anderer Stelle ist angedeutet ³⁷⁾, daß ein möglicher Weg von 40 zum Addukt 24a über einen Elektronentransfer vom anionischen Zentrum in 40 zum Chlor über das Radikalanion 41 und nach Chloridaustritt zum Diradikal 42 führen könnte.

Diesen Weg halte ich indes für völlig unwahrscheinlich. Innermolekulare Elektronentransferreaktionen des Typs 40 $\rightarrow$ 41 sind meines Wissens nicht bekannt. Die Bindung zwischen dem Bicyclo[1.1.0]butan-Brückenkopf und dem Chlor sollte wegen des hohen 2s-Anteils von Seiten des Kohlenstoffs nicht leicht spaltbar sein. Der Versuch, dem 1-Brom-

Während das Anthracen-System die Ausbildung des hypothetischen Primäraddukt-Anions 40 immerhin noch zuläßt, sind die erfolgreich abgelaufenen Oxa[3.1.1]propellan-Synthesen aus 7 und Furan bzw. substituierten Furanen noch überzeugendere Indizien für die Zwischenstufe 8, denn Alkylolithiumbasen addieren sich nicht an Furan. In diesem System ist die Metallierung der 2-Position im Furan stets die einzige zu beobachtende Reaktion ⁴⁰⁾. Es fehlt hier also bereits jeder Literaturhinweis auf die Realisierbarkeit der Addition von 39 an den Abfänger.

Ein chemischer Zwischenstufenbeweis "per exclusionem" kann natürlich nie umfassend geführt werden. Zur Zeit bietet sich kein überzeugender Reaktionsweg zu den Propellan-Addukten an, der das Olefin 8 umgeht. Der sichere Existenzbeweis für 8 ist nur durch Konkurrenzexperimente zu erbringen; dies war jedoch nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Es soll indes nicht unerwähnt bleiben, daß ein auf dem Konkurrenzprinzip basierender Zwischenstufenbeweis für ein Bicyclo[1.1.0]but-1(3)en-Derivat jüngst von R.Römer ⁴¹⁾ geliefert werden konnte.

VII. Röntgenstrukturen ausgewählter Propellane

Cycloadditionsprodukte reaktiver Olefine werden häufig als Indiz für die Existenz solcher Zwischenstufen herangezogen. Nur selten besitzen diese Addukte Strukturen, die das Interesse der Chemiker wecken. Dieses trifft jedoch für die von mir synthetisierten [4.1.1]Propellane und Oxa[3.1.1]propellane nicht zu. Ihre röntgenographische Strukturermittlung war deshalb nicht nur eine willkommene zusätzliche Absicherung der spektroskopisch ermittelten Konstitution, sie lieferte zudem wertvolle und interessante Informationen über den Bau der vorliegenden Kleinringpropellane.

Die Röntgenstrukturanalysen von 24a, 31 und 38 wurden von Prof. Van Meerssche, in Louvain/Belgien durchgeführt. Die Hochreinigung der Addukte und die Züchtung der Einkristalle erfolgte durch mich im Münchner Laboratorium.

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse der Addukte 24a, 31 und 38 werden in folgendem Kapitel kurz vorgestellt und diskutiert.

1. Anthracen-Addukt 24a

In Abb. 5 ist die computererzeugte Wiedergabe der Struktur von 24a angegeben; die wichtigsten Bindungslängen wurden in die Abbildung eingefügt. Die ermittelten CH-Bindungslängen liegen zwischen 0.96 und 1.08 Å. Die wichtigsten Valenzbindungswinkel sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

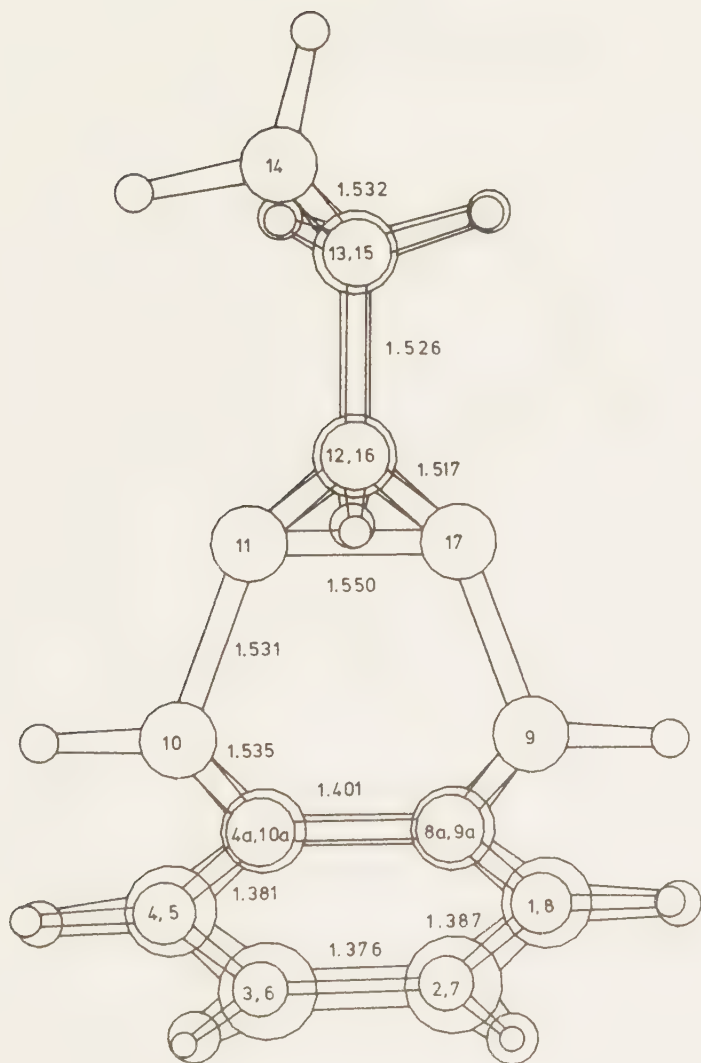
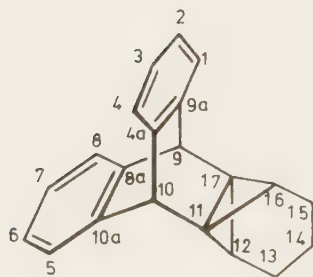


Abb. 5. Röntgenstruktur von 24a mit den wichtigsten CC-Bindungslängen

Tab. 2. Ausgewählte CCC-Bindungswinkel von 24a (°) ⁴²⁾



24a

Winkel	Grad
2-1-9a	119.5
1-2-3	121.1
8a-9-9a	106.0
9a-9-17	107.3
1-9a-4a	119.5
4a-9a-9	113.4
11-12-17	61.7
13-14-15	110.6
15-16-17	118.4
9-17-11	110.5
11-17-12	59.5
12-17-16	97.1

Der Diederwinkel der Dreiringhälften in 24a (12-11-17-16) beträgt 121°.

2. Anthracen-Addukt 31

In Abb. 6 ist die Röntgenstrukturanalyse von 31 wiedergegeben, wobei die wichtigsten Bindungslängen in die Abbildung eingezeichnet sind. In Tab. 3 sind die wichtigsten CCC-Bindungswinkel zusammengefaßt.

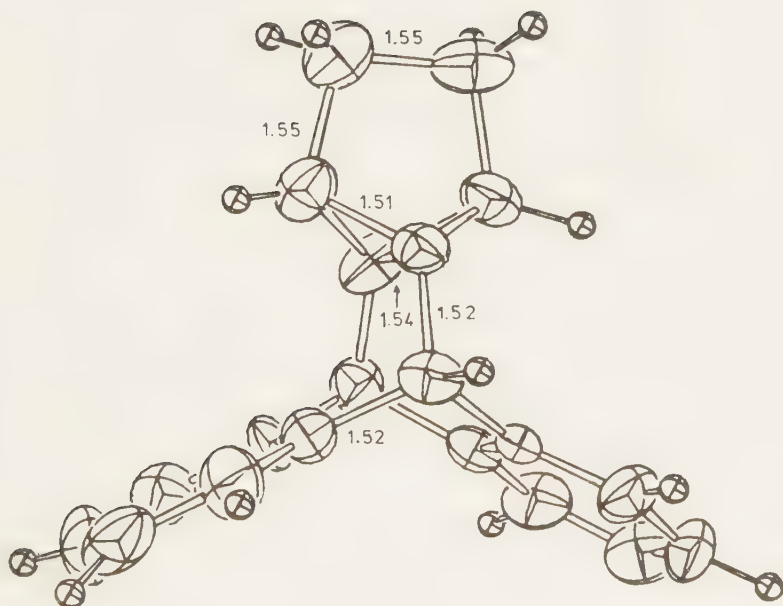
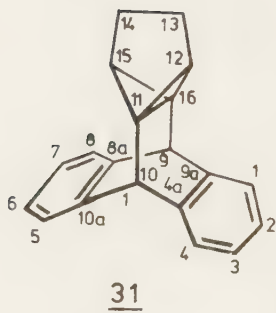


Abb. 6. Röntgenstruktur von 31 mit den wichtigsten CC-Bindungslängen (Å)

Tab. 3. Ausgewählte CCC-Bindungs-
winkel für 31 (°)



Winkel	Grad
12-11-15	91
10-11-16	110
11-12-13	109
12-13-14	101
12-11-16	59

Der Diederwinkel der Dreiringhälften (12-11-16-15) beträgt 113°.

3. Diphenylisobenzofuran-Addukt 38

In Abb. 7 ist die Röntgenstruktur von 38 wiedergegeben. Auch hier sind die interessanten CC-Bindungslängen in die Abbildung mit eingefügt. In Tab. 4 sind die wichtigsten CCC-Bindungswinkel zusammengefaßt.

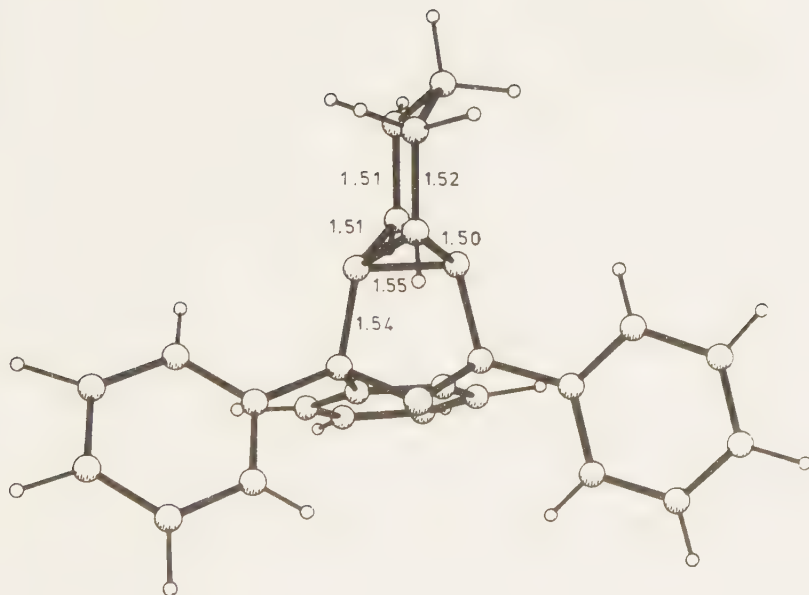
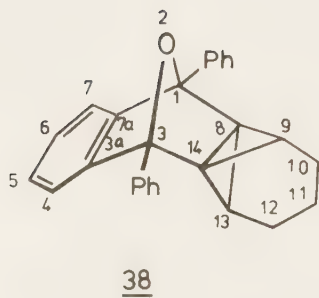


Abb. 7. Röntgenstruktur von 38 mit CC-Bindungslängen (Å).

Tab. 4. Ausgewählte Bindungswinkel
von 38



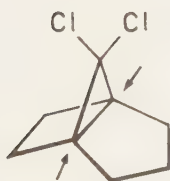
Winkel	Grad	Winkel	Grad
1-2-3	98.3	13-8-14	59.4
2-3-3a	100.4	9-8-13	97.5
2-3-14	100.5	8-9-14	61.8
3-3a-7	105.2	8-13-14	61.5
3-3a-4	133.4	8-9-10	119.6
3a-4-5	116.7	10-9-14	118.4
4-5-6	122.1	9-10-11	110.7
4-3a-7a	121.2	10-11-12	110.1
1-8-14	101.5	11-12-13	110.8
9-8-14	59.1	12-13-14	117.9

Der Diederwinkel der Bicyclobutan-Dreiringhälften (9-8-14-13) in 38 beträgt 121.9° .

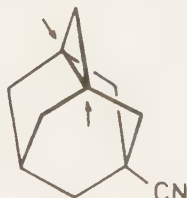
4. Diskussion der Resultate

Den Strukturen 24a, 31 und 38 ist ein interessantes Phänomen gemeinsam: Die Bicyclobutanbrückenkopfkohlenstoff-Atome (C-11 und C-17 in 24a, C-11 und C-16 in 31, C-8 und C-14 in 38) stellen "invertierte Tetraeder" dar. Wiberg ⁴³⁾ prägte diesen Begriff für vierbindige C-Atome, die ihre Substituenten in einer Raum-

hälfte lokalisiert haben. Solche C-Atome mit "invertiertem Tetraeder" liegen außerhalb der Pyramide, die durch die jeweiligen vier Substituenten gebildet wird. Als Maß für den "invertierten Charakter" solcher C-Atome kann ihr Abstand zur nächsten Tetraederfläche angesehen werden. Die Literatur kennt zwei Beispiele von Verbindungen, bei denen "invertierte C-Atome" durch eine Röntgenstruktur-Analyse zweifelsfrei nachgewiesen worden sind, nämlich das [3.2.1]Propellan-Derivat 43



43



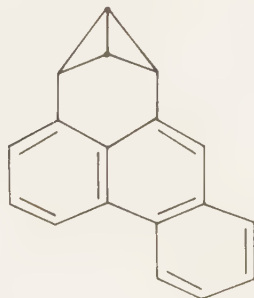
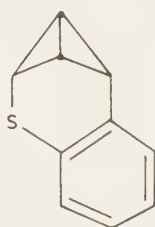
44

⁴³⁾ und das 1,3-Dehydroadamantan-Derivat 44 ⁴⁴⁾. Der Abstand der gekennzeichneten C-Atome von der nächsten Fläche desjenigen Tetraeders, der von seinen vier Substituenten gebildet wird, beträgt bei 43 0.09 Å, bei 44 0.10 Å.

Verglichen mit den Werten von 24a, 31 und 38 sind dies geradezu bescheidene Beträge. Der entsprechende Abstand in 24a (Abstand C-11 zur Fläche C-10-C-12-C-16) wurde zu 0.32 Å, der in 31 (Abstand C-11 zur Fläche C-10-C-12-C-15) zu 0.31 Å und der in 38 (Abstand C-8 zur Fläche C-1-C-9-C-13) gar zu 0.40 Å bestimmt. Der Übergang vom [4.1.1]-Propellan-System in 24a und 31 zur [3.1.1]Propellan-Struktur in 38 ist, wie zu erwarten, mit einer signifikanten Zunahme der Tetraederverzerrung verbunden. Es sei schon hier darauf hingewiesen, daß sich die Zunahme dieser Spannung in der Herabsetzung der Aktivierungsenergie der Bicyclobutan-Isomerisierung in 38 zeigen wird (siehe Kap. VIII).

Die "invertierte Tetraedernatur" von C-8 und C-14 in 38 wird übrigens in Abb. 7 recht klar sichtbar. Dort erkennt man auch, daß die Trimethylenbrücke (C-10, C-11, C-12) wie im Cyclohexan abgewinkelt ist. Dies gilt auch für Addukt 24a. Der Diederwinkel der Bicyclobutandreiringhälfte in 24a und 38 (121° bzw. 121.9°) scheint wenig von der zusätzlichen Vierer- bzw. Dreierbrücke, die die Brückenköpfe überspannt, abzuhängen. Auffallend ist indes in den von mir synthetisierten Propellanen eine deutliche Verlängerung der zentralen Bicyclobutanbindung, wenn man sie mit der entsprechenden CC-Bindung in den bisher vermessenen "normalen" Bicyclo-[1.1.0]butanen vergleicht. In Tab. 5 sind einige solcher Werte zusammengefaßt; die Beträge übersteigen 1.50 Å nicht. Dagegen ist die zentrale Propellan-Bindung in 24a, 31 und 38 bis auf 1.55 Å gestreckt.

Tab. 5. Längen der Zentralbindung in Bicyclo[1.1.0]butanen



C-C (Å): 1.497

1.452

1.483

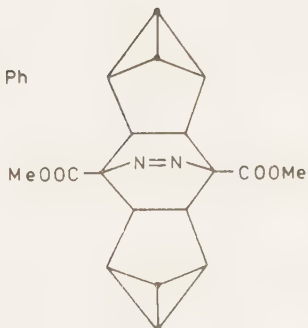
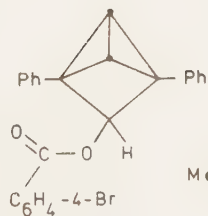
1.47

Lit.: 45)

46)

47)

49)



C-C (Å): 1.408

1.444

1.44

1.462

Lit.: 50)

50)

48)

50)

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die in dieser Arbeit vorgestellten [4.1.1]- und [3.1.1]-Propellane an ihren Bicyclo [1.1.0]butan-Brückenkopfkohlenstoffatomen das Phänomen des "invertierten Tetraeders" aufweisen, das in diesem Ausmaß noch nie beobachtet worden ist.

Die Erkenntnis über die enorme Tetraederverzerrung in den hier behandelten Addukten führt sofort zur Frage, welche chemischen und spektroskopischen Konsequenzen dies zur Folge hat. Ergebnisse über solche Untersuchungen sind in den beiden folgenden Kapiteln abgehandelt.

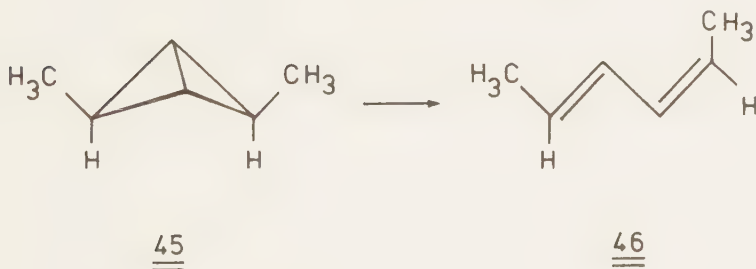
VIII. Chemie der Propellane

Wegen des schwierigen synthetischen Zugangs der entsprechenden Modelle ist die Chemie von Kleinring-Propellanen wenig untersucht ^{3b,32)}. Die über die Diels-Alder-Reaktion erschlossene Route zu den [4.1.1]Propellanen und [3.1.1]-Propellanen gestattete es, solche Substanzen in Mengen zu erzeugen, die den Beginn eines systematischen Studiums ihrer chemischen Eigenschaften zuließ. In diesem Abschnitt sind Ergebnisse über thermische Umlagerungen der Propellane, ihre Umsetzungen mit Elektrophilen und Thiylradikalen zusammengefaßt.

1. Thermische Umlagerungen

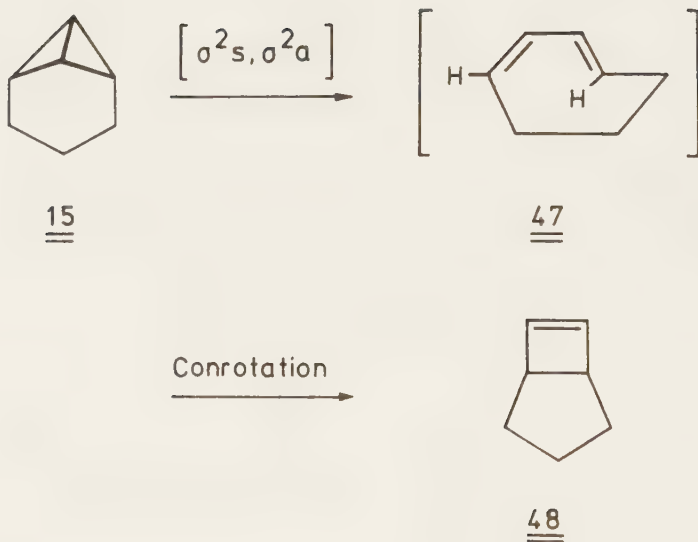
a. Einführung

Die thermischen Isomerisierungen der Bicyclo[1.1.0]butane sind hinreichend gut untersucht. Geeignet substituierte Systeme ergeben als Hauptreaktion die orbital-symmetriekontrollierte Ringöffnung zu 1,3-Dienen. So liefert das exo,exo-2,4-Dimethylbicyclo[1.1.0]butan (45) das cis, trans-1,4-Dimethylbuta-1,3-dien (46) ⁵¹⁾.

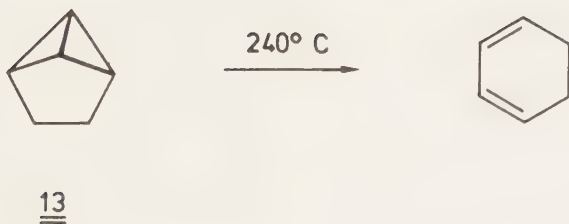


Die thermische Umlagerung des Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptans (15) ergab das Bicyclo[3.2.0]hept-6-en (48) ^{52,53)}: Diese Reaktion soll über das cis,trans-Cyclohepta-1,3-dien (47) ablaufen, das über den erlaubten [σ^2_s, σ^2_a]-Prozeß gebildet wird.

Das hochgespannte 1,3-Dien 47 schließt nachfolgend unter Konrotation den Vierring zum Bicyclus 48 ⁵²⁾.



Die Thermolyse von Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (13) nimmt einen anderen Verlauf. Nach Christl bildet sich aus diesem Bicyclobutan-Derivat ausschließlich Cyclohexa-1,3-dien ⁵⁴⁾. Es ist durchaus sehr wahrscheinlich, daß hier ein Wechsel im Isomerisierungsmechanismus eingetreten ist; denn ein cis, trans-Cyclohexa-1,3-dien scheint als Zwischenstufe nicht gut möglich.



Die in dieser Arbeit synthetisierten Propellane besitzen fast ausnahmslos das Bicyclo[1.1.0]butan-Skelett von 15, das Propellan 31 dasjenige von 13. Es schien zu Beginn meiner Untersuchung deshalb nicht unvernünftig, als Endprodukte der thermischen Umlagerung der Propellane Strukturen zu erwarten, die sich aus der oben beschriebenen Route ableiten sollten. Diese Hoffnung hat sich in keinem Fall erfüllt.

b. Anthracen-Addukt 24a

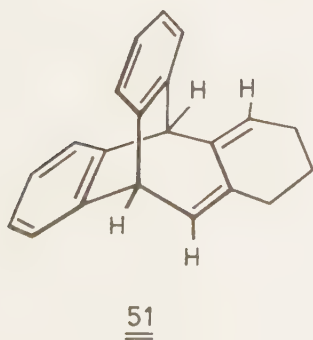
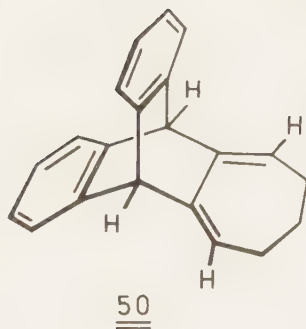
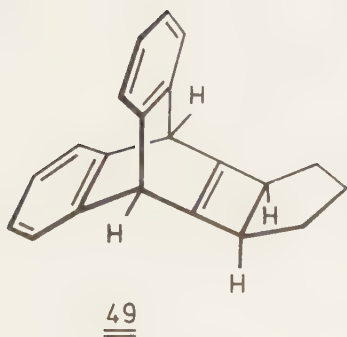
Setzte man das Addukt 24a in Hexadeuteroenzol und im abgeschmolzenen NMR-Rohr einer Heizbad-Temperatur von 150-180°C aus, so ließ sich durch ^1H -NMR-Spektroskopie eine thermische Isomerisierung von 24a beobachten, die nach etwa 4 Stunden abgeschlossen war. Die präparative Aufarbeitung dieses Isomerisierungsansatzes zeigte, daß ein einheitliches,

zu 24a Isomeres vom Schmp. 211-213°C entstanden war. Die Struktur dieser Verbindung ließ sich mittels ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie eindeutig sicherstellen. Das ^1H -NMR-Spektrum (siehe Abb. 8) zeigte mit dem Zwei-Vinylprotonen-Multiplett bei $\delta = 5.82-6.03$, dem Ein-Proton-Singulett bei $\delta = 4.46$ und dem Ein-Proton-Dublett bei $\delta = 4.23$ ebenso wie das ^{13}C -NMR-Spektrum mit seinen drei Triplets und zwei Singulets im Bereich der aliphatischen C-Atome, mit 6 Signalen für aromatische oder olefinische C-Atome mit je einem Proton und mit 4 Signalen für aromatisches oder olefinisches C-Atom ohne Proton, daß die zu erwartenden Verbindungen 49 und 50 eindeutig auszuschließen waren.

Die Struktur des Diens 51 hingegen ist mit den ermittelten spektroskopischen NMR-Daten voll im Einklang.

Neben der spektroskopischen Struktursicherung für 51 schien es nötig, auch einen überzeugenden chemischen Konstitutionsbeweis zu erbringen. Ein solcher gelang durch die Dehydrierung mit Palladium auf Kohle. Bei 200°C in geschmolzenem Naphthalin entstand aus dem Dien 51 zu 88% das Homotrypticen 52.

Das von mir isolierte Produkt 52 zeigte dasselbe ^1H -NMR-Spektrum und denselben Schmelzpunkt wie in der Literatur für Homotrypticen angegeben ⁵⁵⁾. Das Massen- und ^{13}C -NMR-Spektrum lassen keine Zweifel an der Richtigkeit der Konstitution von 52 zu. Die von Cristol ausgearbeitete Darstellung von Homotrypticen (52) ist mühsam und wenig effizient ⁵⁵⁾



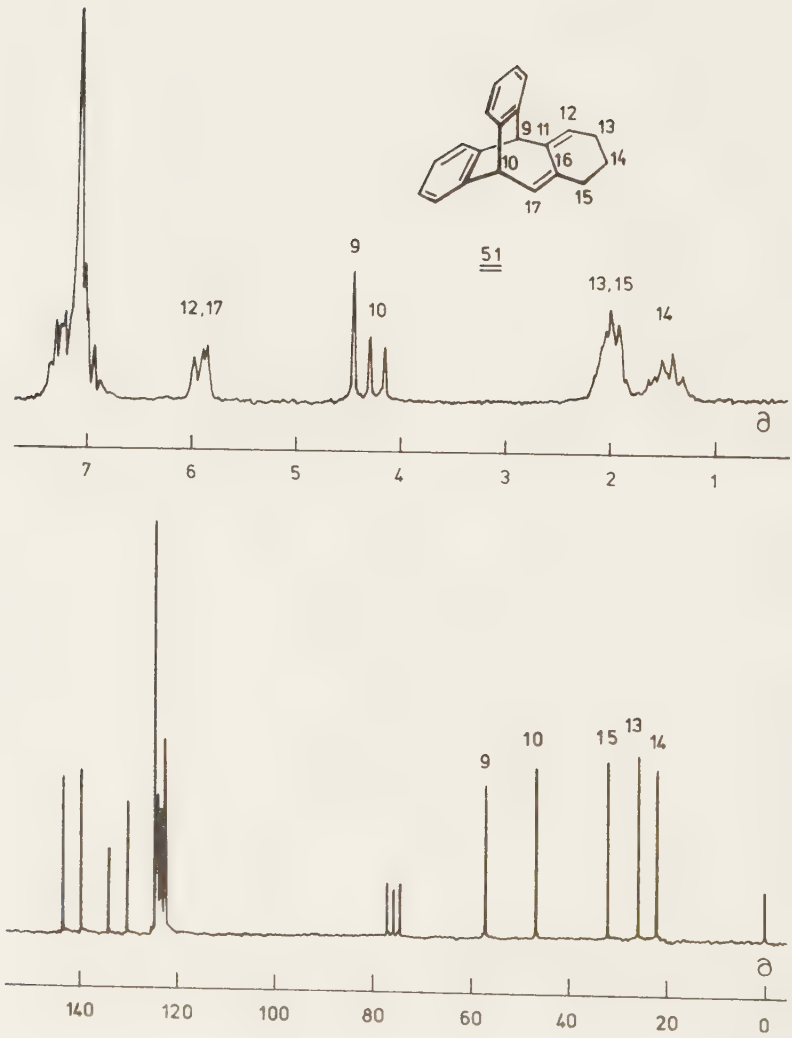
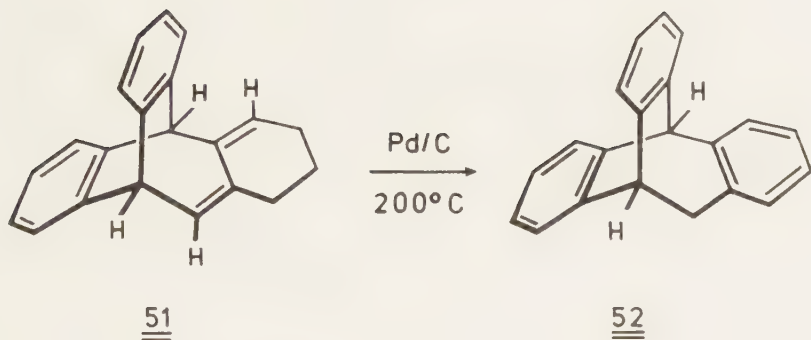


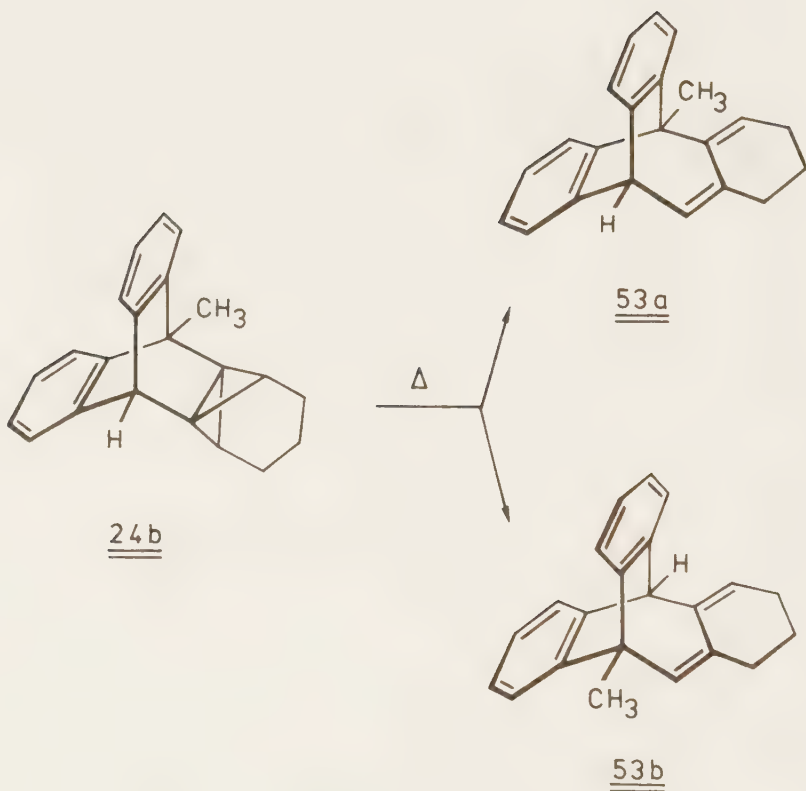
Abb. 8. ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektrum von 51 in CDCl₃



Die hier vorgestellte Synthese des Homotrypticins vollzieht sich in hoher Ausbeute und macht nun dieses System leicht zugänglich.

c. Methylantracen-Addukt 24b

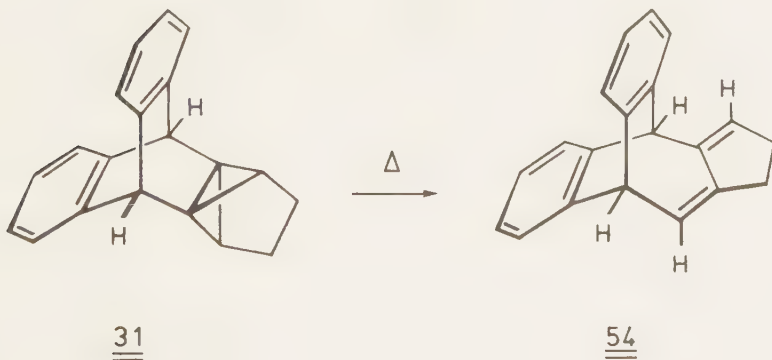
Auch 24b hatte sich nach drei Stunden im 180°C -Bad völlig umgelagert. Hier war allerdings ein Gemisch zweier Produkte, nämlich 53a und 53b entstanden, dessen Zusammensetzung und Konstitutionssicherung aus dem ^1H -NMR-Spektrum erfolgte:



53a gab sich durch ein Dublett bei $\delta = 4.17$ und 53b durch ein Singulett bei 4.50 zu erkennen. Das Intensitätsverhältnis der beiden Signale war 36:64.

d. Anthracen-Addukt 31

Die Erwartung, daß das Addukt 31, wie seine Stammverbindung 13, ein gegenüber 24a unterschiedliches Verhalten bei thermischer Belastung zeigt, hat sich nicht erfüllt. Im Temperaturbereich von 150-170°C lagerte es quantitativ zum 1,3-Dien 54 um.



Der Konstitutionsbeweis des Isomerisierungsproduktes beruht neben der CH-Analyse und dem Massenspektrum wieder auf dem ^1H -NMR- und dem ^{13}C -NMR-Spektrum, die in Abb. 9 wiedergegeben sind. Auf die Ähnlichkeit mit dem ^1H -NMR-Spektrum von 51 in Abb. 8 sei ausdrücklich hingewiesen.

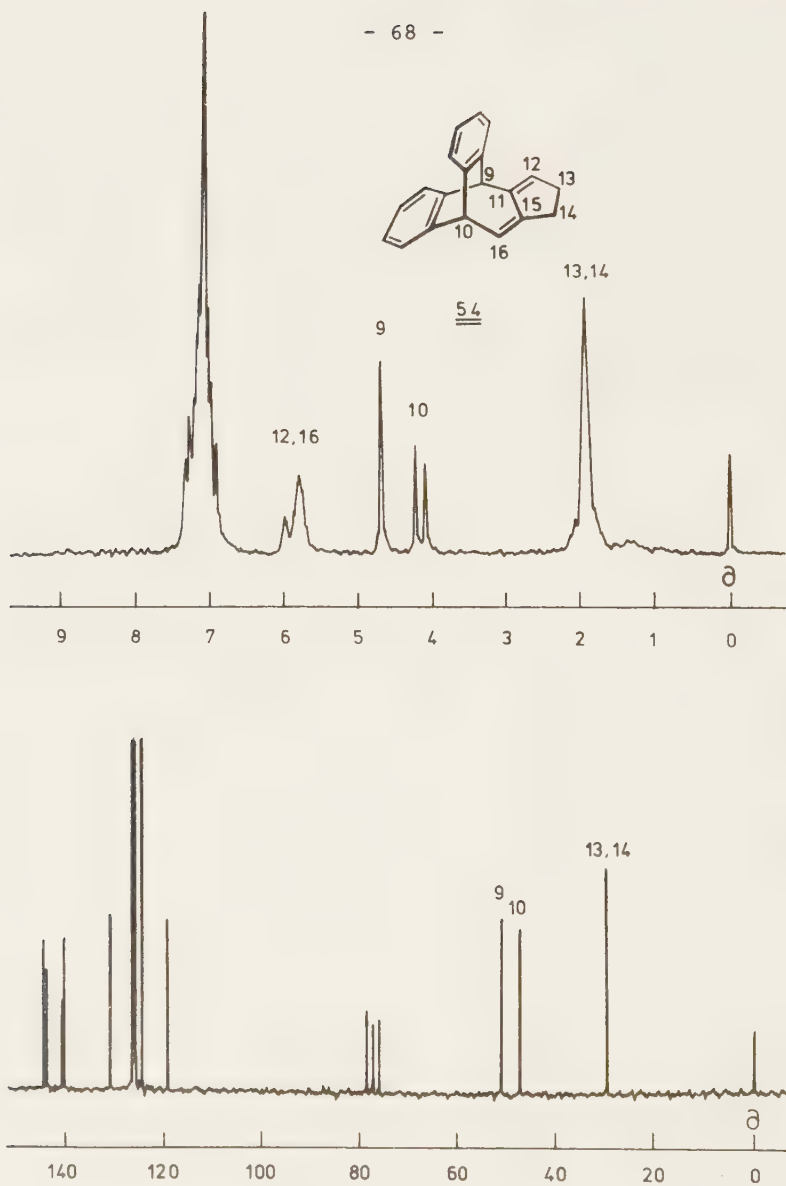


Abb. 9. ^1H -NMR- (in C_6D_6) und ^{13}C -NMR-Spektrum (in CDCl_3)
von 54

e. Cyclopentadien-Addukt 33

Auch bei den [3.1.1]Propellan-Addukten nahm die Thermolyse einen Verlauf, der zu den bisher erhaltenen Resultaten völlig analog war. Der Temperaturbereich, in dem sich die Isomerisierungen vollzogen, war dagegen deutlich niedriger als bei den [4.1.1]Propellanen. Schon beim Versuch der Isolation und destillativen Reinigung von 33 war sein Umlagerungsprodukt 55 mit entstanden. Bei 100°C in C₆D₆ bildete sich 55 rasch und vollständig.



Massenspektren, Analyse, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren sichern die Konstitution von 55 zweifelsfrei.

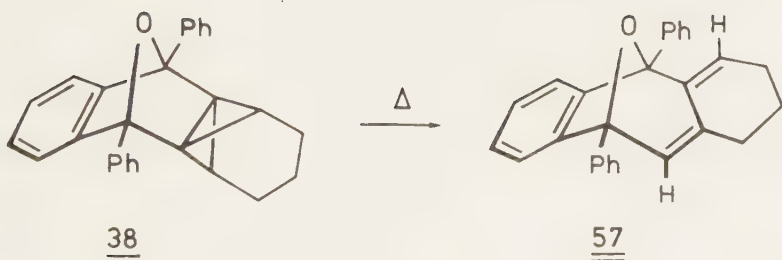
f. Furan-Addukt 34

Das Furan-Addukt 34 scheint thermisch noch labiler zu sein als 33. Schon ab 50°C isomerisiert das Ausgangsprodukt langsam zum Dien 56, ohne daß im ^1H -NMR-Spektrum des Rohpyrolysats Signale von Nebenprodukten sichtbar würden.



g. Diphenylisobenzofuran-Addukt 38

Das Addukt 38 wird bei Zufuhr thermischer Energie im Temperaturbereich von 60-80°C zum Dien 57 isomerisiert. Das ^1H -NMR- und das ^{13}C -NMR-Spektrum sichern seine Konstitution wieder hinreichend. Auch in diesem Fall ergaben sich aus den Spektren der Rohthermolysate keine Hinweise auf Nebenprodukte.

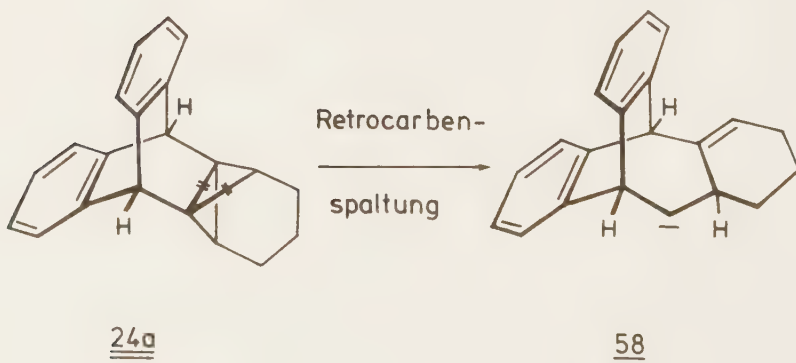


h. Diskussion der Thermolyse-Resultate

Die thermische Isomerisierung der [4.1.1]- bzw. der [3.1.1] Propellane vollzog sich einheitlich zu Derivaten des 3-exo-Methylencyclohexens bzw. (im Fall 31) zu einem Abkömmling des 3-exo-Methylencyclopentens (54). Bei allen hier untersuchten thermischen Umlagerungen außer bei der von 24b wurde jeweils nur ein Thermolyseprodukt isoliert, was die Umlagerungsreaktion synthetisch interessant macht.

Der Mechanismus dieser Isomerisierungen ist leicht zu verstehen. Die Temperaturbereiche, in denen die Umlagerungen einsetzen, liegen niedriger, teilweise sogar um mehr als

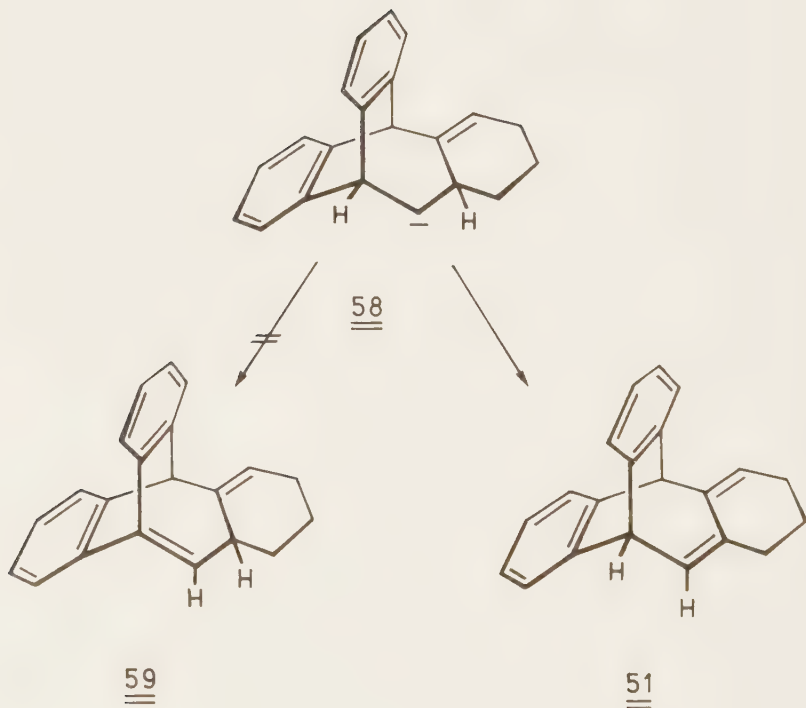
100°C, als die Temperaturbereiche der thermischen Veränderung der Stammkörper 13 und 15. Die zusätzliche vieratomige oder dreiatomige Klammer in den vorliegenden Propellananen schwächt offensichtlich besonders die zentrale Bicyclo[1.1.0]butanbindung in diesen Produkten. Dieses zeigte sich nicht zuletzt in der signifikanten Zunahme dieser CC-Bindungslänge in den Röntgenstrukturen (siehe Kap. VII). Während bei der Bicyclobutan-Butadien-Ringöffnung die zentrale Bicyclo[1.1.0]bindung erhalten bleibt, wird diese in den vorliegenden Fällen offensichtlich gebrochen. Als ersten Schritt der Thermolyse postuliere ich daher eine Retrocarbenspaltung; aus 24a entsteht so das Carben 58:

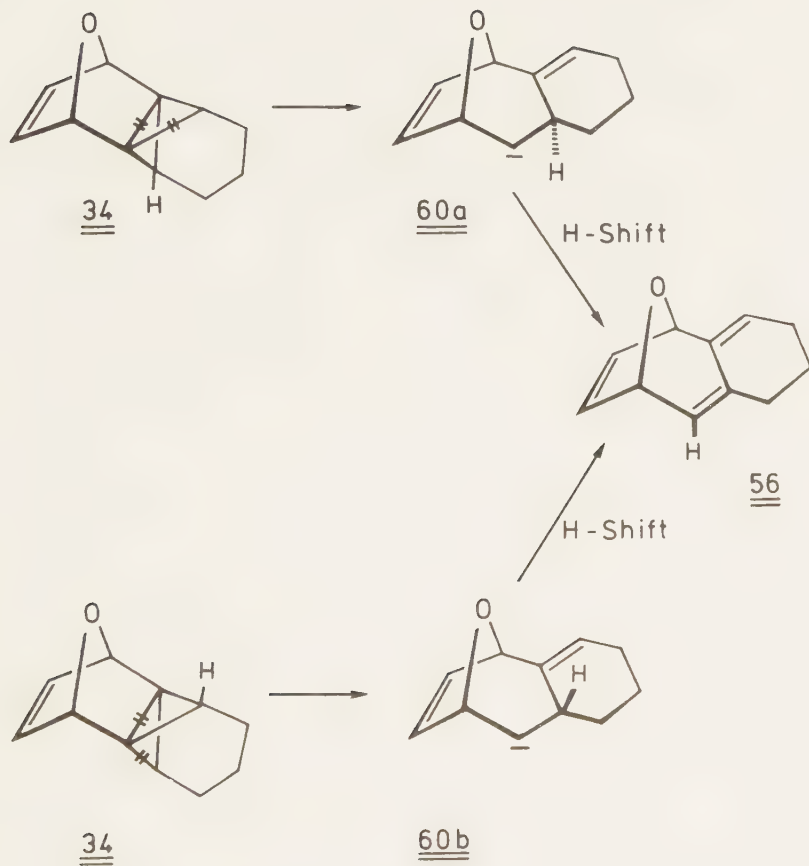


Die Reaktion in umgekehrter Richtung, die Bildung des Bicyclo[1.1.0]butan-Systems durch intramolekulare Addition des Allylcarbens an die eigene CC-Doppelbindung ist ein altbekannter Syntheseweg zu diesem Bicyclus ^{56,57}). Eine wichtige Stabilisierungsreaktion substituierter Carbene liegt in der Verschiebung nachbarständiger Wasserstoffatome zum Carbenzentrum, wobei eine neue CC-Doppelbindung entsteht. Für 58 ergaben sich prinzipiell zwei Möglichkeiten einer H-Wanderung.

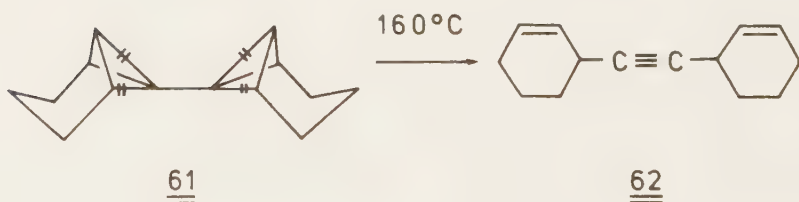
Eine Alternative wird indes vor der anderen energetisch klar bevorzugt: 59 ist ein Brückenkopfolefin, für das die Bredt-Regel einen energetisch anspruchsvollen Übergangszustand vorhersagt, so daß die ausschließliche Bildung von 51 im Einklang ist mit dem vorgestellten Mechanismus.

Die Seitenbindungen des Bicyclo[1.1.0]butan-Systems sind in den [3.1.1]Propellan-Derivaten 33, 34 und 38 nicht äquivalent. Sollte unter diesen Voraussetzungen der Retrocarben-Prozeß nicht zu verschiedenen Endprodukten führen ? Das ist nicht der Fall. Zwar unterscheiden sich die intermediären Carbene 60a und 60b in der Konfiguration des C-Atoms, an dem sich der wanderungsfähige Wasserstoff befindet (C-6 in 60a, bzw. C-2 in 60b), nach vollzogener H-Verschiebung entsteht aber ein identisches Endprodukt 56.

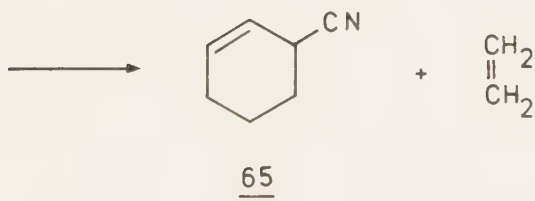
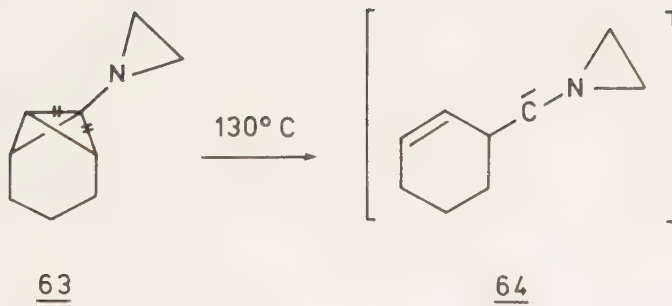




Die Retrocarbenspaltung eines Bicyclo[1.1.0]butan-Systems bei thermischer Belastung wurde meines Wissens in der in dieser Arbeit auftretenden Deutlichkeit anderswo noch nicht beobachtet. Nur bei der durch elektrophile Übergangsmetallionen katalysierten Isomerisierung der Bicyclo[1.1.0]butane traten Produkte auf, die formal durch Retrocarben-Spaltung des Bicyclus und anschließender Stabilisierung des Carbenzentrums durch H-Verschiebung abgeleitet werden konnten ⁵⁸⁾. In jüngster Zeit wurden im Arbeitskreis G.Szeimies weitere, rein thermisch induzierte Retrocarben-Ringöffnungen beobachtet. So isomerisierte bei 160°C das Dimere 61 zum Acetylen 62 ⁵⁹⁾,



während das Aziridin-Derivat 63 bereits bei 130°C über das Carben 64 zu Ethylen und zum Nitril 65 fragmentierte ⁶⁰⁾.



2. Kinetik der thermischen Umlagerung

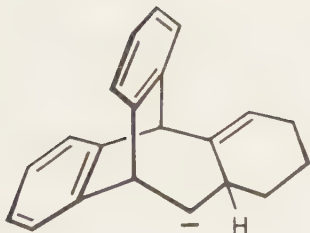
[4.1.1]Propellane und [3.1.1]Propellane isomerisierten bei recht unterschiedlichen Temperaturen, jedoch nach einem gemeinsamen mechanistischem Prinzip. An je einem Beispiel,

an 24a und an 38, wurde durch ^1H -NMR-Spektroskopie die RG-Konstanten 1.Ordnung der thermischen Umlagerung bei zwei Temperaturen gemessen und hieraus die Aktivierungsenergien nach Arrhenius bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 6 zusammengefaßt.

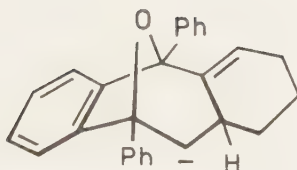
Tab. 6. RG-Konstanten der thermischen Isomerisierung von 24a zu 52 und von 38 zu 57 in C_6D_6 und Aktivierungsenergien nach Arrhenius

Modell	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	$k_1 \times 10^4 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$	$E_A \text{ (kcal/mol)}$
<u>24a</u>	150.0	2.0	34.8
	170.0	13	
<u>38</u>	65.4	1.5	26.0
	85.0	12.6	

Die Differenz der Aktivierungsenergien beträgt fast 9 kcal/mol. Dies ist ein erstaunlich großer Betrag; die Frage nach der Ursache stellt sich deshalb von selbst. Man kann vermutlich davon ausgehen, daß der Anteil des Carbenzentrums an der Gesamtenergie der jeweiligen Zwischenstufe 58 und 60 annähernd gleich groß ist. Weiterhin muß man annehmen, daß die Bildung der Carbene endotherme Prozesse darstellen.



58

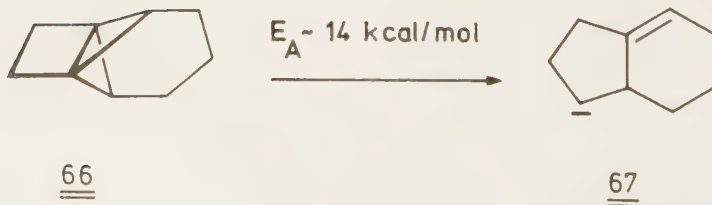


60

Wenn diese Voraussetzungen zutreffen, dann sollten die Übergangszustände 24a $\rightarrow$ 58 und 38 $\rightarrow$ 60 nahe bei 58 bzw. bei 60 liegen ⁶¹⁾. In ihnen ist folglich die Ringspannung weitgehend gelöscht. Die unterschiedlichen Aktivierungsenergien der beiden Prozesse beruhen demnach hauptsächlich auf unterschiedlichen Spannungsenergien in den Ausgangs-Propellanen. Man macht vermutlich keinen großen Fehler, wenn man aufgrund der gemessenen Differenz der E_A -Werte von 24a und von 38 annimmt, daß die Verkürzung der Viererbrücke in [4.1.1]Propellanen zu einer Dreierbrücke in [3.1.1]Propellanen mit einer Zunahme an Spannungsenergie von fast 9 kcal/mol erkaufte werden muß.

Fünfgliedrige Ringe sind meist gespannter als Sechsringe. Gegenüber Cyclohexan beträgt die Ringspannung des Tetrahydrofurans 6 kcal/mol ¹⁵⁾. Kondensiert man an die Zentralbindung des Bicyclobutansystems einen Sechsring bzw. einen Fünfring, dann sollte die gesamte Ringspannung des entstandenen [4.1.1]- bzw. [3.1.1]Propellansystems mindestens so groß sein wie die Summe der Spannungsenergie von Bicyclo[1.1.0]butan und Sechs- bzw. Fünfring. Die oben ermittelten 9 kcal/mol deuten sogar an, daß zumindest bei [3.1.1]Propellanen eine "Extraspannung" auftritt. Vermutlich tritt eine solche "Extraspannung" auch schon bei [4.1.1]Propellanen auf; sie mag als Ursache dafür angesehen werden, daß die Retrocarbenspaltung der "normalen" thermischen Bicyclobutan-Isomerisierung hier den Rang abläuft.

Man kann diese Gedanken weiterführen und fragen, welche Chancen für die Existenz von [2.1.1]Propellanen besteht, oder, wie hoch die Aktivierungsenergie des Prozesses 66 → 67 anzusetzen ist.



Wir wollen vereinfachend annehmen, daß die Differenz der Ringspannungen von [4.1.1]- und [2.1.1]Propellanen der Differenz der Ringspannungen zwischen Cyclohexan und Cyclobutan entspricht. Nach Literaturdaten beträgt dieser Wert 26 kcal/mol¹⁵⁾. Nahezu der gesamte Beitrag sollte der Aktivierungsenergie der (66 → 67)-Umwandlung zugute kommen, nämlich 21 kcal/mol, die Spannungsdifferenz zwischen Vier- und Fünfring¹⁵⁾. Wenn wir die gemessene Aktivierungsenergie von etwa 35 kcal/mol für die 24a → 52-Konversion als gültiges Modell für ein [4.1.1]Propellan ansehen, dann errechnet sich die Aktivierungsenergie für 66 → 67 zu (35-21) kcal/mol = 14 kcal/mol. Sicherlich muß man dieser Abschätzung eine großzügige Fehlerbreite zubilligen. Dennoch bleibt der Verdacht zurück, daß [2.1.1]Propellane bei Raumtemperatur kaum existieren dürften.

3. Umsetzung mit Elektrophilen

Der "invertierte Kohlenstoff" in den Propellan-Derivaten besitzt auf der substituentenfreien Seite eine bedeutende Elektronendichte. Den Bicyclo[1.1.0]butan-Brückenköpfen kommt deshalb nukleophiler Charakter zu; sie sind Angriffspunkt für elektrophile Reagenzien. Diese Tatsache ist wenig erstaunlich, weil schon "normale" Bicyclo[1.1.0]butane leicht von Elektrophilen attackiert werden⁶²⁾.

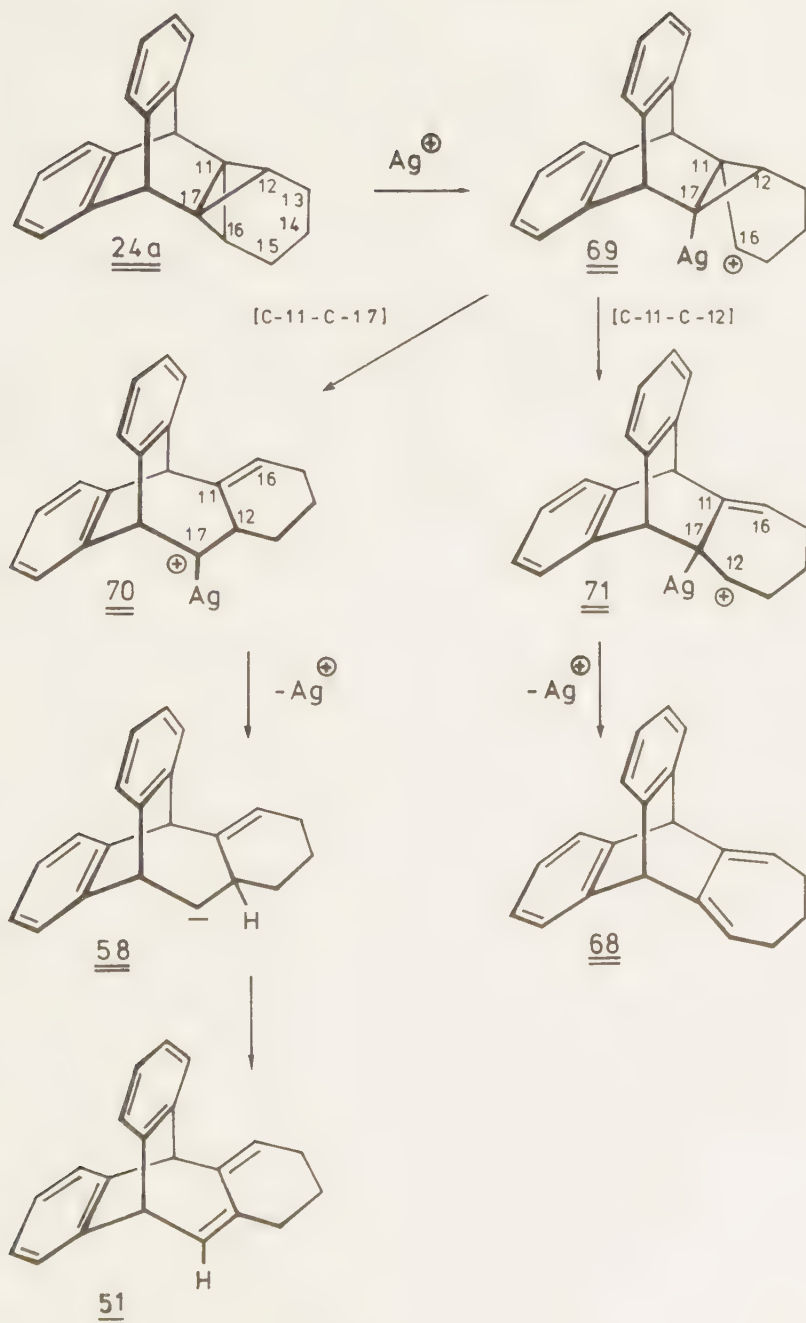
a. Silber(I)-Ionen und 24a

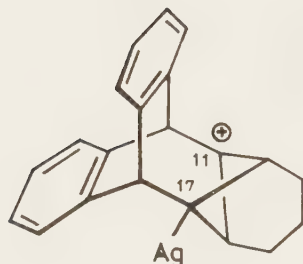
Die rasche Ringöffnung von Bicyclo[1.1.0]butanen durch Silber(I)-Ionen ist durch Arbeiten Gassmans und Paquetts gut untermauert ⁵⁸⁾. Bei solchen Prozessen wirkt das Silber(I)-Ion als Elektrophil, Argento-Carbeniumionen sind Zwischenstufen.

Gab man zu einer Lösung aus 24a in Hexadeuterobenzol ein wenig Silbertetrafluorborat zu, setzte eine heftige Reaktion ein. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte, daß das Ausgangsmaterial völlig verschwunden war. Als Hauptprodukt hatte sich das Dien 51 gebildet, die ¹H-NMR-spektroskopische Ausbeute lag bei 89%. Zu 11% entstand ein zweites Produkt, dessen Konstitution noch unsicher ist, dessen Struktur aber versuchsweise mit 68 angenommen wird. Der Bildungsmechanismus dieser Verbindungen ist in Schema IV zusammengefaßt.

Die Diskussion über den Ablauf elektrophiler Anlagerungen an Propellane vom Typ 24a und die Möglichkeit der sich anbietenden Reaktionswege werden vereinfacht durch folgende Überlegung: Nach der Attacke des Silberions auf C-17 in 24a kann sich als Primärprozeß die Bindung C-11-C-17 nicht lösen. Dies würde nämlich zum Kation 72 führen, dessen ionisches Zentrum C-11 pyramidale Konfiguration besäße:

Schema IV





72

Eine derartige geometrische Anordnung in einem Carb-
kation ist energetisch ungünstig ³⁰⁾. Dieses Kation wird
umgangen dadurch, daß in 24a eine Bicyclobutan-Seiten-
bindung geöffnet wird. Hierdurch entsteht das Ion 69
(siehe Schema IV), das seine Restspannung durch eine
Cyclopropylcarbinyll-Homoallyl-Umlagerung ⁶³⁾ verliert.
Diese Reaktion kann unter Lösung der Bindung C-11-C-17
oder der Bindung C-11-C-12 erfolgen, wobei die Ionen 70
oder 71 gebildet werden. Von 70 aus führt der weitere Weg
nach α -Eliminierung des Silberions zum Carben 58, dessen
Stabilisierungsmöglichkeiten ich oben bereits diskutiert
habe. Auch dem Übergang von 71 nach 68 stellen sich keiner-
lei Verständnisschwierigkeiten in den Weg.

Zu erwähnen bleibt noch, daß die Behandlung des Adduktes 38 mit Silber-tetrafluoroborat ausschließlich das Dien 57 ergab.

b. Methanol und 24a

Löste man in Methanol, das mit einer Spur Schwefelsäure versetzt war, das Propellan 24a auf, so konnte man nach einer Reaktionszeit von wenigen Minuten in praktisch quantitativer Ausbeute ein 1:1-Addukt 73 isolieren. Die Verbindung wanderte einheitlich auf der Dünnschichtplatte. Das ^1H -NMR-Spektrum und das ^{13}C -NMR-Spektrum sind in Abb. 10 wiedergegeben.

Eine weitere, für die Strukturzuweisung wichtige Information ergab sich aus der Umsetzung von 24a mit $[\text{D}_2\text{O}]$ -Methanol. Im ^1H -NMR-Spektrum des hierbei isolierten Produktes 73-D war das Signal des 17-ständigen Protons bei $\delta = 2.63$ verschwunden, aus dem Olefinmultiplett von 73 wurde ein Triplett, aus dem Dublett bei $\delta = 4.83$ ein Singulett. In seinem ^{13}C -NMR-Spektrum fehlte die Bande bei $\delta = 50.34$. Diese Informationen sind im Einklang mit Struktur 73.

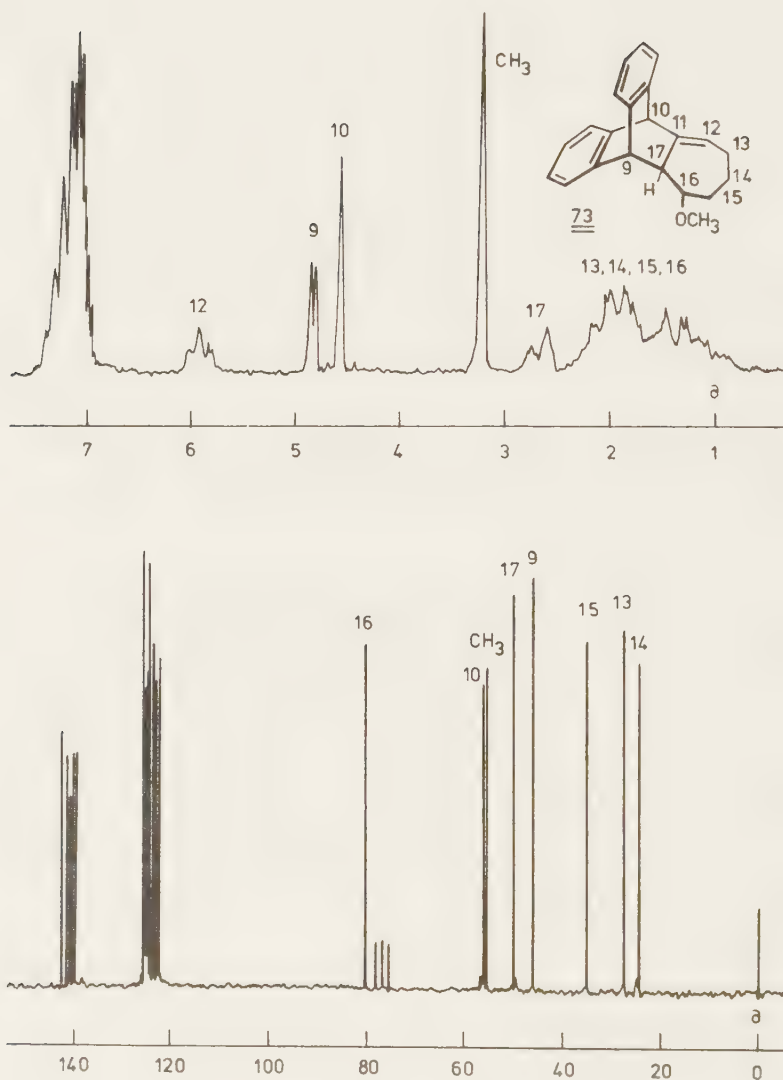
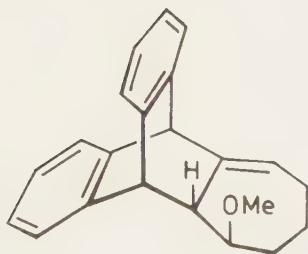
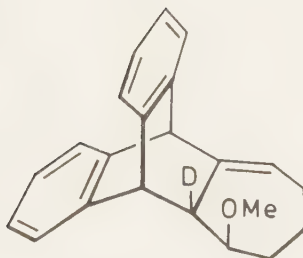


Abb. 10. ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum von **73** in CDCl_3



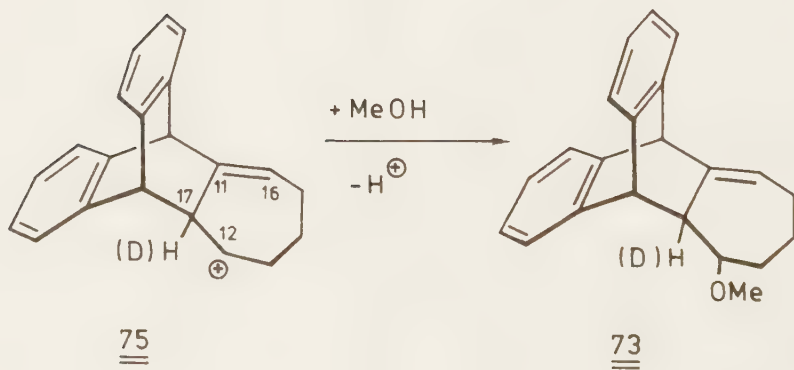
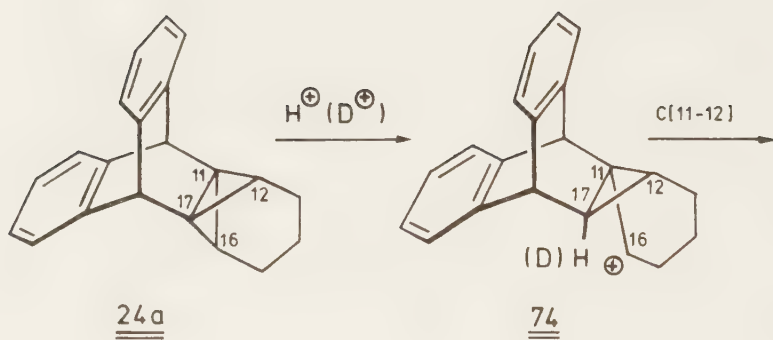
73

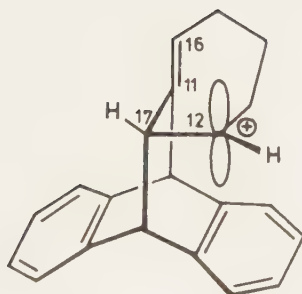


73-D

Auch hier verläuft die Addition des Elektrophils sicherlich zuerst über das Kation 74.

Im Gegensatz zum Argento-Carbocation 69 stabilisiert sich 74 praktisch ausschließlich unter Öffnung der Bindung C-11-C-12 zum Siebenringcarbocation 75, das nun das Nukleophil aufnimmt.





75

Eine wichtige Frage ist die nach der Konfiguration von C-12 im Methylether 73. Stehen die Wasserstoffe 17-H und 16-H cis oder trans zueinander ? Das Dreiding-Modell des Kations 75 zeigt, daß eine Seite des ionischen Zentrums durch einen Aromatenrest geometrisch stark abgeschirmt ist.

Die Annäherung des Nukleophils an den positiven Kohlenstoff sollte sich weniger gehindert von der Oberseite her vollziehen können. Als Konsequenz ergäbe sich hieraus die trans-Anordnung von 17-H und 16-H im Methylether 73.

Diese Konstitution wäre im Einklang mit der Tatsache, daß der 16-H-ständige Wasserstoff in 73 im ^1H -NMR-Spektrum nicht im erwarteten Bereich erscheint, sondern stark hochfeldverschoben ist. Nur in der trans-Anordnung zum 17-H kommt 16-H über einem der beiden Benzolkerne zu liegen.

In einem weiteren Experiment wurde versucht, das Propellan 24a in einem nichtnukleophilen Lösungsmittel mit einer Spur 4-Toluolsulfonsäure säurekatalysiert umzulagern. Ich hatte erwartet, daß in Deuterochloroform sich ebenfalls das Ion 75 zumindest als Ionenpaar ausbilden könnte, das sich durch Abspaltung des 17-ständigen Protons zu 68 stabilisieren sollte. Als Endprodukt wurde aber nur harzartiges Material isoliert ohne definiertes ^1H -NMR-Spektrum. Dieses Ergebnis schließt nachträglich aus, daß die Propellan-Thermolyse säurekatalysiert abgelaufen sein könnte.

4. Reaktion von 24a mit Thiylradikalen

Im letzten Abschnitt wurde erläutert, warum elektrophile Reagenzien im Primärschritt der Reaktion mit [4.1.1]- oder [3.1.1]Propellanen nicht die zentrale CC-Bindung zu lösen vermögen. Bis in jüngste Zeit schienen alle Indizien dafür zu sprechen, daß Alkylradikale planar gebaut sind ⁶⁴). Neuere Ergebnisse deuten eher darauf hin, daß die Konfiguration eines Alkylradikalkohlenstoffs pyramidal ist ⁶⁵);

die Inversionsbarriere indes muß sehr klein sein. Unberührt von diesem Problem bleibt die Tatsache, daß die Brückenkopf-Position bicyclischer Moleküle radikalischer Reaktion zugänglich ist. Brückenkopf-Radikale sind also bekannt ³⁰⁾.

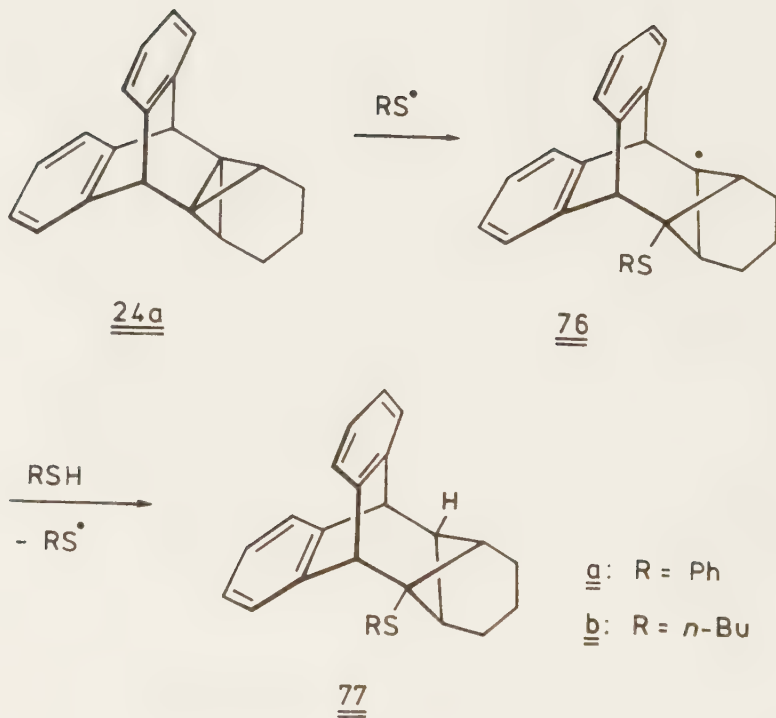
Szeimies und Mitarbeiter haben kürzlich gezeigt, daß sich Thiole über einen Radikalkettenprozeß an die zentrale CC-Bindung von Bicyclo[1.1.0]butanen addieren können ^{66,67)}. Es war deshalb interessant festzustellen, ob Thiole auch in der Lage wären, die zentrale Bindung des [4.1.1]Propellan-Systems selektiv zu öffnen.

In der Tat setzte beim Vermischen von Thiophenol mit 24a nach kurzer Induktionsperiode eine stark exotherme Reaktion ein, bei der als einziges Produkt in quantitativer Ausbeute der kristalline Thioether 77a gebildet wurde.

Die Konstitution von 77a basiert auf CHS-Analyse, Massenspektrum, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektrum. Das ¹H-NMR-Spektrum ist in Abb. 11 wiedergegeben. Signifikant sind das Singulett des 9-H bei $\delta = 4.44$ und das Dublett des 10-H bei $\delta = 4.17$.

Daß auch der 11-ständige Wasserstoff als Dublett erscheint, mit 12-H und 16-H also nicht koppelt, ist typisch für endo-ständige Protonen an der Einkohlenstoffbrücke des Norpinans und durch zahlreiche Beispiele belegt ^{66,67,68)}.

Als Starter der Radikalkette kommt vorwiegend Luft-sauerstoff in Betracht, der bei diesem Versuch nicht ausgeschlossen wurde.



Die selektive Spaltung der Bindung C-11-C-17 in 24a ist nicht auf Thiophenol beschränkt. Auch n-Butylthiol lieferte ohne Nebenprodukte in praktisch quantitativer Ausbeute den Thioether 77b, dessen Konstitution wieder eindeutig durch Analyse und spektroskopische Daten gesichert ist.

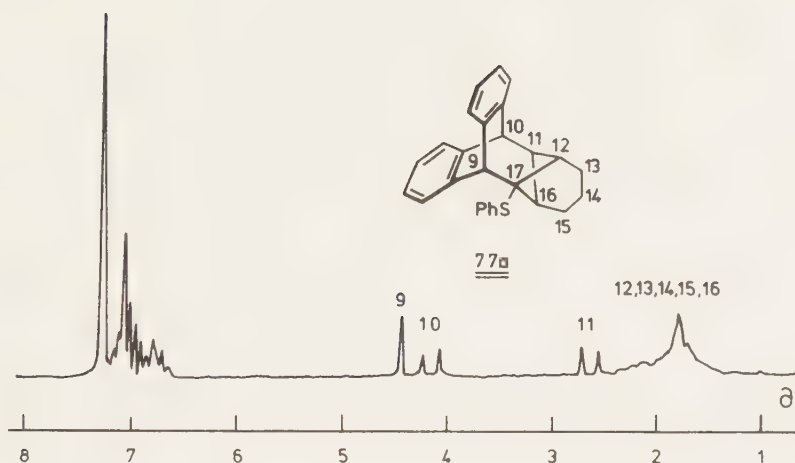


Abb. 11. ^1H -NMR-Spektrum von 77a in CDCl_3

IX. ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten der Propellane

Es schien lohnenswert zu untersuchen, ob die "invertierten Tetraeder" der zentralen Propellaneinheit in den vorliegenden Bicyclobutan-Addukten zu auffälligen chemischen Verschiebungen in den ^{13}C -NMR- und auch ^1H -NMR-Spektren

führen. In Tab. 7 sind deshalb die δ -Werte der C-Atome der Bicyclo[1.1.0]butan-Untereinheiten, sowie die der 2- bzw. 4-ständigen Protonen zusammengefaßt.

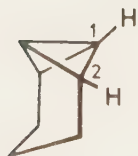
Man kann der Tabelle entnehmen, daß die Variationsbreite der chemischen Verschiebungen verwandter Protonen wie C-Atome groß ist. Die Lage der Signale für 2-H unterscheiden sich in den Extremen um 2.37 ppm, für 3-H um 1.57 ppm. Die Bandbreite für C-2 beträgt 19.3 ppm, für C-4 knapp 10 ppm, für C-1 und C-3 12.4 ppm. Diese Schwankungen werden zweifellos verursacht durch Atome oder Atomgruppen im Dien-Teil der Addukte. Es fällt auf, daß der Ether-Sauerstoff in den Propellanen 34, 37 und 38 das 2-ständige Proton besonders stark nach tiefem Feld verschiebt und ähnliches gilt auch für C-2.

Aus Molekularmodellen der in Tab. 7 aufgeführten Addukte wird sichtbar, daß 2-H und 4-H in 24a-f und 4-H in 38 über den an dem Sechsring kondensierten Aromaten zu liegen kommen und deshalb eine kräftige Hochfeldverschiebung erfahren sollten. Leider läßt sich die Größe eines Effektes aus den von mir synthetisierten Propellanen nicht direkt quantitativ entnehmen. Auch der Vergleich von 24a mit 33 führt nicht zum Ziel, weil sich in diesem Modell die Methylenprotonen des spiro-kondensierten Dreiringes mit dem 2-ständigen Proton sterisch stark behindern. Dies führt im ^1H -NMR-Spektrum zu signifikanten Tieffeldverschiebungen der entsprechenden Protonensignale

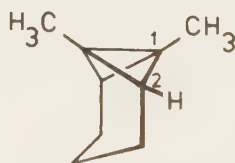
Tab. 7. ^1H - und ^{13}C -NMR chemische Verschiebungen der Bicyclo[1.1.0]butan-Einheit in den [3.1.1]- und [4.1.1]Propellanen (δ -Skala)

Nr.	Struktur	2-H	4-H	C-2	C-4	C-1	C-3	Lsm.
<u>24a</u>		2.18	2.18	53.9	53.9	22.6	22.6	CDCl_3
<u>24b</u>		2.21	2.21	53.2	53.2	26.5	23.4	CDCl_3
<u>24c</u>		2.36	2.36	53.8	53.8	28.1	26.4	CDCl_3
<u>24d</u>		2.42	2.42	53.9	53.9	29.8	29.0	CDCl_3
<u>24e</u>		2.25	2.25	54.1	54.1	26.9	24.2	CDCl_3
<u>24f</u>		2.27	2.27	54.5	54.5	24.6	20.3	CDCl_3
<u>31</u>		2.00	2.00	53.2	53.2	26.0	26.0	CDCl_3
<u>33</u>		4.62	3.18	-	-	-	-	CDCl_3
<u>34</u>		4.06	3.49	71.9	63.1	28.0	28.0	$^1\text{H}: \text{CDCl}_3$ $^{13}\text{C}: \text{C}_6\text{D}_6$
<u>37</u>		4.17	3.57	71.4	62.2	34.7	34.7	CDCl_3
<u>38</u>		4.37	2.57	72.5	59.8	34.9	34.9	CDCl_3

(van-der-Waals-Effekt ⁶⁹⁾). Die Addukte 34 und 37 liefern aber wenigstens qualitativ signifikante Information. Der 4-ständige Wasserstoff befindet sich oberhalb des π -Orbitalsystems der CC-Doppelbindung. Protonen in einer solchen Lage erfahren meist eine (schwache) Hochfeldverschiebung ⁷⁰⁾. Wenn man diese völlig außer acht läßt, dann kann man den "Aromaten-Hochfeld-Effekt", der in den Modellen 24a-f und 38 auf 2-H bzw. 4-H wirkt, grob abschätzen durch die Differenz der chemischen Verschiebungen von 4-H in 37 und 4-H in 38. Es ergibt sich ein Wert von gerade 1.0 ppm. Ohne den "Aromaten-Hochfeld-Effekt" darf man das Signal des 2-H bzw. 4-H in 24a also bei $\delta = 3.18$ erwarten. Man muß diesen Wert nun mit geeigneten Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptanen vergleichen. Im Stammkörper 15 erscheinen die 2-H- bzw. 6-H-Protonensignale bei $\delta = 2.38$, im 1,7-Dimethylderivat 78 bei $\delta = 1.86$ ⁷¹⁾.



15



78

Vergleicht man diese Werte mit dem für 24a extrapolierten, dann wird sichtbar, daß in den ^1H -NMR-Spektren der [4.1.1]-Propellane die Signale der Protonen an der Bicyclobutan-Einheit deutlich nach tiefem Feld verschoben sind.

Wegen der teilweise gravierenden Vereinfachungen kann diese Aussage nur qualitativer Natur sein.

Ähnliche Überlegungen kann man bezüglich der ^{13}C -chemischen Verschiebungen für C-2 bzw. C-4 in den Modellen der Tab. 7 anstellen, doch erscheint dies wegen deren Empfindlichkeit gegenüber strukturellen Veränderungen recht problematisch. Immerhin zeigt der direkte Vergleich der Signale von C-2 bzw. C-4 in 24a ($\delta = 53.9$) mit denen von C-2 bzw. C-4 in 78 ($\delta = 44.25$) eine Tieffeldverschiebung für die Signale C-2 und C-4 an, die durch die Propellan-Struktur verursacht zu sein scheint.

Die Analyse der ^{13}C -Signale für C-1 und C-3 gestattet keine eindeutige Aussage über "Propellan-Effekte". Hier sind die durch die unterschiedliche Substitution des ursprünglichen Dien-Teils verursachten Verschiebungen in den ^{13}C -NMR-Signalen so groß, daß sie eine offensichtlich nur geringe spezifische Wirkung des Propellan-Gerüsts verdecken.

Experimenteller Teil

I. Allgemeines

1. Physikalische Meßgeräte

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit dem Varian A 60 oder mit dem Varian EM 360 Kernresonanzspektrometer aufgenommen. Bei allen Messungen diente Tetramethylsilan (TMS) als interner Standart.

Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit dem Varian XL 100 Kernresonanzspektrometer mit TMS als innerem Standart erhalten.

Die Massenspektren wurden mit dem Massenspektrometer AEI MS 902 der Firma Associate Electrical Industries gemessen.

Zur Aufnahme der IR-Spektren dienten das Leitz-IR-Spektralphotometer, Modell III, und das IR-Spektralphotometer, Modell 125, der Firma Perkin-Elmer.

Molmassen-Bestimmungen erfolgten mit dem Mechrolab Dampfdruckosmometer.

Die Röntgenstrukturanalysen wurden mit dem Syntex PZ₁ Diffraktometer unter Verwendung von Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung durchgeführt.

2. Reinigung der Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den Vorschriften von Bunge ⁷²⁾ und Weissberger ⁷³⁾ gereinigt. Wasserfreier Ether und wasserfreies Tetrahydrofuran (THF) wurden nach der üblichen Vorreinigung von Lithiumaluminiumhydrid unter Reinstickstoff abdestilliert und unter Stickstoff aufbewahrt.

3. Generelle Arbeitsweisen

Alle Versuche mit feuchtigkeits- oder sauerstoffempfindlichen Substanzen (wie Alkyllithium-Verbindungen oder Lithiumamide) wurden unter Reinstickstoffatmosphäre durchgeführt. Die dafür verwendeten Apparaturen (Schlenkkolben, Tropftrichter, etc.) wurden zuvor im Stickstoffstrom mit einer Fächelflamme ausgeheizt.

Zur analytischen Dünnschichtchromatographie (DC) verwendete man die DC-Alurolle der Firma Merck, beschichtet mit 0.2 mm Kieselgel 60 F 254 und zur präparativen Schichtchromatographie (PSC) die PSC-Fertigplatten der gleichen Firma, beschichtet mit 2 mm des gleichen Trägermaterials.

4. Quellen der wichtigen Chemikalien

n-Butyllithium wurde von der Metallgesellschaft AG, Frankfurt, als 1.5 N Lösung in n-Hexan erworben. Der Gehalt der Lösung wurde vor Verwendung durch Doppeltitration nach Gilman

74,75) überprüft.

Die 9-ständig substituierten Anthracene stammten von Lancaster Synthesis Ltd., 2-Methylfuran, 2,5-Dimethylfuran, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin und Diisopropylamin von der Fluka AG, Furan, Thiophenol und n-Butylthiol von Merck-Schuchardt. Diphenylisobenzofuran wurde nach Literaturangaben 76) bereitet.

II. Synthesen der 1-Halogenbicyclo[1.1.0]butan-Derivate

1. 1-Chlortricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (7) aus Tricyclo- [4.1.0.0^{2,7}]heptan (15)

a) 15 ^{19,20)}: In einem 6 l-Dreihalskolben wurde aus 50.0 g (7.20 mol) Lithium und 376 g (3.96 mol) Methylbromid in 2.0 l wasserfreiem Ether Methyllithium erzeugt. Zu dieser Lösung tropfte man innerhalb von 3 h unter Rühren und Eisbadkühlung 695.5 g (2.74 mol) 7,7-Dibromnorcaran ⁷⁷⁾. Anschließend rührte man die Reaktionsmischung 35 min bei Raumtemperatur, tropfte dann langsam unter Rühren 1.2 l Eiswasser zu, trennte die Etherphase ab und trocknete sie über Natriumsulfat. Nach Entfernen der Hauptmenge des Lösungsmittels durch Destillation aus einem 65°C-Bad bei Normaldruck wurden mittels Ölpumpe bei 0.1 Torr die flüchtigen Anteile bis zu einer Badtemperatur von 70°C abdestilliert und in einer mit Aceton/Trockeneis befindlichen Kühlfalle gesammelt. Dieses Kondensat wurde anschließend über

eine 30-cm-Vigreux-Kolonne bei Normaldruck fraktionierend destilliert. Zwischen 102-109°C erhielt man 111.6 g (43%) 15, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ¹⁹⁾ keine Verunreinigungen aufwies.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 5.48 (d; C-1, C-7), 20.63 (t; C-3, C-5), 21.17 (t; C-4), 39.94 (d; C-2, C-6).

b) 7: Nach Lit. 23 wurde 7 in einer Ausbeute von 52% aus 15 erhalten. Bei der Durchführung der Reaktion muß besonders bei der Erzeugung des 1-Tricyclo[4.1.0. $\text{O}^{2,7}$]heptyllithiums Luftsauerstoffzutritt peinlichst vermieden werden, weil anderenfalls das Endprodukt 7 vom entstandenen n-Butanol nur mühevoll und verlustreich abgetrennt werden kann.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ = 13.63 (d; C-7), 19.62 (t; C-3, C-5), 20.41 (t; C-4), 30.02 (s; C-1), 46.44 (d; C-2, C-6).

2. 1-Bromtricyclo[4.1.0. $\text{O}^{2,7}$]heptan (16) ⁷⁸⁾

185 ml einer 1.45 N Lösung von n-Butyllithium (0.268 mol) in n-Hexan wurden im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der ölige Rückstand in 150 ml wasserfreiem Ether aufgenommen. Zu dieser Lösung fügte man 25.0 g (0.266 mol) 15 und bewahrte die Mischung unter Reinstickstoff 24 h bei Raumtemperatur auf. Das teilweise ausgefallene 1-Tricyclo[4.1.0. $\text{O}^{2,7}$]heptyllithium wurde durch Zugabe von 100 ml wasserfreiem THF gelöst

und diese Lösung langsam zu einer gerührten und im Eisbad gekühlten Suspension von 65.0 g (0.277 mol) p-Toluolsulfonylbromid ⁷⁹⁾ in 150 ml wasserfreiem THF getropft. Man rührte die Mischung anschließend noch 1 h bei Raumtemperatur, goß den Kolbeninhalt dann auf etwa 1 kg Eis und extrahierte die organischen Anteile dreimal mit je 300 ml Ether. Die vereinigten Etherauszüge wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel anschließend bei Normaldruck bis zu einer Badtemperatur von 70°C abdestilliert und die flüchtigen Anteile des Rückstands im Hochvakuum bei 0.001 Torr/Bad bis 70°C in eine mit Trockeneis/Aceton gekühlten Vorlage destilliert. Die fraktionierte Destillation des Kondensats über eine 25-cm-Vigreux-Kolonne lieferte 20.8 g (45%) 16 als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 58-60°C/12 Torr.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.38 (enges m; 6H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂),
1.93 (m; 1H, 7-H), 2.83 (enges m; 2H,
2-H, 6-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.71 (d; C-7), 19.55 (t; C-3, C-5),
20.17 (t; C-4), 23.10 (s; C-1), 47.27
(d; C-2, C-6).

C₇H₉Br (173.1) Ber. C 48.58 H 5.24
Gef. C 49.47 H 5.55

3. 1-Chlortricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (14) ⁸⁰⁾

90.0 ml einer 1.45 N Lösung von n-Butyllithium (130 mmol)

in n-Hexan wurden im Vak. weitgehend vom Solvens befreit, der ölige Rückstand anschließend in 150 ml wasserfreiem Ether aufgenommen. Hierzu gab man 10.4 g (130 mmol) Tricyclo-[3.1.0.O^{2,6}]hexan (13) ¹⁸⁾ und rührte die Lösung unter Stickstoff 24 h bei Raumtemperatur. Das nach dieser Zeit teilweise ausgefallene 1-Tricyclo[3.1.0.O^{2,6}]hexyllithium wurde durch Zusatz von 50 ml wasserfreiem THF gelöst und anschließend unter Stickstoff zu einer eisgekühlten und gerührten Lösung aus 25.0 g (131 mmol) p-Toluolsulfonylchlorid in 150 ml Ether zugetropft. Man rührte die Lösung nachfolgend 2 h bei Raumtemperatur, goß sie dann auf 1 l Eiswasser und trennte die organische Phase ab, die noch dreimal mit je 100 ml Wasser gewaschen wurde. Nach Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel aus einem 60°C-Bad abdestilliert, die flüchtigen Anteile des öligen Rückstandes bei 0.1 Torr aus einem 60°C-Bad in eine mit Trockeneis/Aceton gekühlten Vorlage übergezogen und das Kondensat anschließend über eine kurze Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. Zwischen 120-125°C/Normaldruck wurden 7.20 g (48%) des Chlorids 14 als farblose Flüssigkeit aufgefangen, das durch folgende spektrale Daten charakterisiert wurde:

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.91-1.53 (m; 4H, 3-H₂, 4-H₂), 2.10 (t; $\underline{J}$ = 2 Hz; 1H, 6-H), 2.22 (d, $\underline{J}$ = 2 Hz; 2H, 2-H, 5-H); in CDCl₃ fallen die Signale des 6-H und von 2-H und 5-H zu einem verbreiterten Singulett bei 2.41 zusammen.

MS (70 eV): $m/e = 116, 114 (M^+; 3\%), 79 (C_6H_7^+; 62\%),$
 $77 (C_6H_5^+; 100\%), 73 (19\%).$

III. Synthesen der Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptylthioether

1. 7 und Lithiumthiophenolat

a. ohne Hilfsbase: Zu 25.0 ml einer 1.45 N Lösung aus n-Butyllithium (36.3 mmol) in n-Hexan tropfte man unter Rühren und Kühlen durch ein Trockeneis/Aceton-Bad 4.00 g (36.3 mmol) Thiophenol in 50 ml n-Pentan. Das ausgefallene Lithiumthiophenolat wurde bei Raumtemperatur im Vak. weitgehend vom Lösungsmittel befreit, anschließend in 100 ml wasserfreiem THF aufgenommen und zu der gerührten, mit einem Eisbad gekühlten Mischung eine Lösung von 4.70 g (36.5 mmol) 7 zugetropft. Danach rührte man den Ansatz 24 Stunden bei Raumtemperatur, entfernte die Hauptmenge des THF im Vak., wobei der Reaktionskolben mittels Eisbad gekühlt wurde. Zum Rückstand gab man Wasser und Ether und schüttelte die organische Phase zweimal mit 100 ml 1 N Natronlauge. Die organische Phase lieferte nach Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels im Vak. 4.90 g öligen Rückstand, dessen ¹H-NMR-Spektrum neben etwas Ether nur Signale von 7 zeigte.

b. mit Hilfsbase 18b: In einem Parallelversuch tropfte man, wie oben beschrieben, zu 62.5 ml n-Butyllithium (90.6 mmol)

zuerst 7.70 g (54.5 mmol) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (18a) in 50 ml n-Pentan und anschließend 4.00 g (36.3 mmol) Thiophenol in 50 ml des gleichen Solvens. Man entfernte anschließend den Hauptteil des Lösungsmittels im Vak. über Eisbadkühlung und nahm den Kolbeninhalt mit 200 ml wasserfreiem THF auf. Hierzu tropfte man unter Rühren und Eisbadkühlung 4.70 g (36.5 mmol) 7, hielt den Ansatz noch 2 h bei 0°C und arbeitete den Ansatz wie oben beschrieben auf. Die Hochvakuum-Kurzwegdestillation des öligen Rückstands der organischen Phase ergab 3.80 g (51%) 1-(Phenylthio)-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (19a) als blaßgelbe Flüssigkeit vom Sdp. 50-55°C (Bad)/10⁻³ Torr, dessen ¹H-NMR-Spektrum identisch war mit authent. Material, das aus der Umsetzung von 1-Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptyllithium mit Diphenyldisulfid erhalten worden war ²³).

2. 7 und Lithiummethylthiolat mit Hilfsbase 18b

Mit 47.5 ml 1.47 N n-Butyllithium (69.8 mmol) in n-Hexan, 2.12 g (15.0 mmol) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (18a) und 2.70 g (43.5 mmol) Ethanthiol erzeugte man, wie für die Darstellung von 19a beschrieben, eine Mischung aus 18b und Lithiummethylthiolat. Nach Entfernen des Solvens im Vak. löste man die Salze in 70 ml wasserfreiem THF und tropfte in die gerührte, eisbadgekühlte Lösung 1.71 g (13.3 mmol) 7

in 10 ml THF. Anschließend rührte man die Reaktionsmischung 17 h bei Raumtemperatur und arbeitete wie für 19a angegeben auf. Die Vakuumdestillation des öligen Rohmaterials lieferte zwischen 60-90°C/Bad und 12 Torr 1.74 g einer farblosen, übel-
riechenden Flüssigkeit, nach ¹H-NMR-Spektrum ein annähernd 1:1-Gemisch aus 1-(Ethylthio)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (19b) und dem Amin 18a. Die Kurzweg-Fraktionierung dieses Materials erbrachte 0.88 g (43%) an Thioether 19b als farbloses Öl vom Sdp. 80-90°C (Bad)/12 Torr.

IR (Film): 2941, 2874, 1447, 1263, 1139, 800, 753 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.39 (t, J = 7 Hz; 3H, CH₃), 1.42 (s; 6H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 1.78 (t, J = 3.5 Hz; 1H, 7-H), 2.52 (enges m; 2H, 2-H, 5-H), 2.71 (q, J = 7 Hz; 2H; CH₂-).

MS (70 eV): m/e = 154 (M⁺, 64%), 125 (M⁺-C₂H₅, 61%), 91 (C₇H₇⁺, 100%).

C₉H₁₄S (154.3) Ber. C 70.07 H 9.15

Gef. C 70.07 H 9.55

3. 16 und Lithiummethylthiolat mit Hilfsbase 18b

Zu einem Parallelansatz, der mit den nämlichen Mengen an Startmaterial, wie für die Darstellung von 19b beschrieben, durchgeführt wurde, tropfte man anstelle von 7 1.50 g (8.67

mmol) 1-Bromtricyclo[4.1.0.O^{2,7}]heptan (16) in 10 ml wasserfreiem THF zu der Lösung aus 18b und Lithiummethylthiolat in THF. Die oben beschriebene Aufarbeitung lieferte ein Rohöl, aus dem sich zwischen 50-90°C (Bad) 1.40 g Rohmaterial herausdestillieren ließ, nach ¹H-NMR ein Gemisch aus 18a und 19b. Die Kurzweg-Fraktionierung erbrachte 440 mg (33%) reines 19b mit Sdp. 85-90°C (Bad)/12 Torr, dessen ¹H-NMR-Spektrum identisch war mit dem oben beschriebenen.

4. 7 und Lithium-tert-butylthiolat mit Hilfsbase 18b

Aus 95.5 ml 1.465 N n-Butyllithium (140 mmol), 6.95 g (49.2 mmol) 18a und 8.41 g (96.4 mmol) tert-Butylthiol wurde, wie für Darstellung von 19a beschrieben, eine Lösung aus 18b und Lithium-tert-butylthiolat in 100 ml wasserfreiem THF hergestellt. Hierzu tropfte man unter Rühren und Kühlung im -40°C-Bad 4.00 g (31.1 mmol) 7 in 10 ml wasserfreiem THF und beließ die Reaktionsmischung anschließend unter Rühren 20 h bei Raumtemperatur. Die für 19a angegebene Aufarbeitung lieferte 10.37 g gelbes Rohöl, aus dem bei 12 Torr und einer Badtemp. bis 140°C 9.17 g farblose Flüssigkeit herausdestilliert wurde. Deren fraktionierende Destillation über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne lieferte 3.04 g (54%) 1-tert-(Butylthio)tricyclo[4.1.0.O^{2,7}]heptan 19c als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 84-86°C/11 Torr.

IR (Film): 2959, 2890, 1458, 1364, 1140, 800, 754 cm⁻¹.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.36-1.53 (m; 15H, drei- CH_3 , 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 1.69 (t, J = 3.5 Hz; 1H, 7-H), 2.49 (m; 2H, 2-H, 6-H).

MS (70 eV): m/e = 182 (M^+ , 19%), 126 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_2$, 100%), 125 (53%), 93 (67%), 91 (67%).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S}$ (182.3) Ber. C 72.47 H 9.95
Gef. C 72.41 H 10.05

IV. Propellansynthesen

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung einer Lösung von Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (18b) oder Lithium-diisopropylamid (18d) in Tetrahydrofuran

Zu 8.24 g (58.3 mmol) Piperidin 18a oder 5.90 g (58.3 mmol) Diisopropylamin (18c) (letzteres gelöst in 10 ml n-Pentan) in einem Schlenkkolben tropfte man unter magnetischem Rühren und Kühlung in einem Aceton-Trockeneisbad 40.2 ml einer 1.45 N Lösung aus n-Butyllithium (58.3 mmol) in n-Hexan. Anschließend entfernte man das Lösungsmittel im Vak. aus einem 15°C-Bad, wobei 18b als harzartige Masse, 18d als weißes Pulver zurückblieb. Man löste dann bei Raumtemp. das Lithiumamid in 30-50 ml wasserfreiem THF und kühlte die Lösung im Aceton-Trockeneisbad auf -78°C.

Allgemeine Vorschrift zur Durchführung der Cycloadditionen

Zu der auf -78°C gekühlten Lösung aus 18b oder 18d (58.3 mmol) gab man im Stickstoffgegenstrom das entsprechende 1,3-Dien, wobei die Molmenge des Abfängers je nach seiner Löslichkeit in THF und seiner Flüchtigkeit stark variierte, jedoch stets mindestens der von 7 entsprach. Flüssige Abfänger wurden ohne Lösungsmittel zugegeben, feste 1,3-Diene löste man in der gerade ausreichenden Menge wasserfreiem THF auf und brachte diese Lösung im Stickstoffgegenstrom in die gekühlte Basenlösung ein. Man ließ das Kühlbad auf -40°C kommen und tropfte dann zu dieser Mischung aus Base und Abfänger unter Rühren langsam eine Lösung aus 5.00 g (38.9 mmol) 1-Chlortricycloheptan 7 in 45 ml wasserfreiem THF. Die ursprünglich farblosen oder gelbgefärbten Lösungen der Base und des 1,3-Diens verfärbten sich beim Zutropfen von 7 nach Dunkelblau bis Schwarz. Nach beendeter Zugabe (1.5-2 h) von 7 rührte man noch 30 min bei 0°C . Anschließend entfernte man aus einem $+10^{\circ}\text{C}$ -Bad das THF im Vak., gab 100 ml Ether und dann stets unter Rühren und Eisbadkühlung 100 ml Wasser zu. Man trennte die organische Phase im Scheidetrichter ab, extrahierte die wässrige Phase dreimal mit je 25 ml Ether, wusch die vereinigten Etherextrakte dreimal mit je 30 ml Wasser und trocknete die organische Phase über Magnesiumsulfat.

Bei Verwendung von 18b als Base befanden sich bedeutende Anteile 18a im Etherextrakt. Nach Entfernen des Ethers am Rotationsverdampfer (Belüften mit Reinstickstoff), ließ sich das Amin 18a aus dem meist öligen Rückstand im Hochvak. (Bad 25-40°C/0.001 Torr) mühelos abziehen. Von den vom Lösungsmittel und vom Amin befreiten Rohprodukten wurden stets ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen. Die Isolierung und Reinigung der Addukte erfolgte durch Hochvak.-Destillation oder Kristallisation.

1. Sechsring-1,3-diene als Abfänger

a. 7 und Anthracen : Zu 29.3 mmol Lithiumtetramethylpiperidid (18b) in 35 ml wasserfreiem THF, das in einem Schlenk kolben im Aceton-Trockeneisbad gehalten wurde, gab man im Stickstoffgegenstrom 6.94 g (38.9 mmol) festes Anthracen und 30 ml THF. Zu der Suspension tropfte man bei -40°C 2.50 g (19.5 mmol) 7 in 20 ml THF zu der Basenlösung und arbeitete wie oben beschrieben auf. Das unverbrauchte Anthracen löste sich beim Aufnehmen des Reaktionsgutes in Ether nur teilweise; es wurde durch Filtration entfernt. Nach dem Abziehen des Amins 18a im Hochvak. (Bad bis 50°C/0.001 Torr) wurde das noch vorhandene Anthracen in einer Kugelrohrdestillations-Apparatur bei 0.001 Torr und einer Temp. bis 110°C langsam absublimiert. Zwischen 120-130°C sublimierten anschließend bei der gleichen Prozedur 1.63 g (31%) 9,10-Dihydro-9,10-(1,7-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptano)anthracen (24a) in Form einer farblosen Kristallmasse vom Schmp. 149-155°C.

Reinigung aus n-Pentan lieferte farblose Kristalle vom Schmp.
160-162.5°C mit folgenden Eigenschaften:

IR (KBr): 3030, 2946, 2869, 1460, 1166, 971, 943, 916,
791, 763, 743 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.26 (enges m; 6H, 13- H_2 , 14- H_2 ,
15- H_2), 2.18 (enges m; 2H, 12-H, 16-H),
4.60 (s; 2H, 9-H, 10-H), 7.15 (AA'BB'-
System, 8H, Aromaten-H); siehe auch Abb.1.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 20.16 (t; C-14), 22.41 (t; C-13, C-15),
22.55 (s; C-11, C-17), 46.68 (d; C-9, C-10),
53.91 (d; C-12, C-16), 124.78, 125.91 (d;
C-1, C-4, C-5, C-8, und C-2, C-3, C-6, C-
7 oder umgekehrt), 141.21 (s; C-4a, C-8a,
C-9a, C-10a); siehe auch Abb. 1.

MS (70eV): m/e = 270 (M^+ , 63%), 255 (17%), 242 (24%), 241
(28%), 229 (23%), 215 (23%), 202 (13%), 178
(Anthracen, 100%), 152 (10%), 126 (13%).

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}$ (270.4) Ber. C 93.29 H 6.71
Gef. C 93.56 H 6.76

Molmasse 265 (osmometr. in Benzol bei 37°C)

Drei weitere Ansätze mit jeweils 39.0 mmol 7 und der
äquivalenten Menge Anthracen, durchgeführt und aufgearbeitet
wie oben beschrieben, erbrachten 24a in Ausbeuten von 27%,
35% und 41%.

b. 7 und [9-D]Anthracen

α. [9-D]Anthracen: 20.0 ml 1.50 N n-Butyllithium (30.0 mmol) in n-Hexan wurden im Vak. vom Lösungsmittel befreit und in 100 ml wasserfreiem Ether aufgelöst. Unter Rühren und Eisbadkühlung tropfte man hierzu eine Lösung aus 7.60 g (29.6 mmol) 9-Bromanthracen in 250 ml wasserfreiem Ether und nach 1 h 40 ml Deuteriumoxid. Nach 30 min gab man 200 ml Wasser zu und trennte die Etherphase ab. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels blieben 4.0 g kristallines Rohmaterial zurück, aus dem durch Reinigung aus Benzol 3.00 g (57%) [9-D]-Anthracen vom Schmp. 217-218°C erhalten wurden. Der Deuteriumgehalt der 9-Position ergab sich aus der Integration des ¹H-NMR-Spektrums zu 95 ± 5%.

β. Addukt 24a-D: Zu 20 mmol Lithiumtetramethylpiperidid 18b in 30 ml wasserfreiem THF und 2.50 g (13.9 mmol) [9-D]Anthracen gab man, wie oben für 24a beschrieben, 1.80 g (14.0 mmol) 7 und isolierte nach Hochvak.-Sublimation und Kristallisation aus n-Pentan 400 mg (11%) 9-Deutero-10-hydro-9,10-(1,7-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptano)anthracen (24a-D). Das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) war dem von 24a sehr ähnlich. Nur die Intensität des Singulets bei δ = 4.60 war auf die Hälfte gesunken. Das ¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃) war fast identisch mit dem von 24a. Die Intensität des Signals bei δ = 46.68 war etwa auf die Hälfte gesunken.

c. 7 und 9-Methylanthracen

Zu 58.4 mmol Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid in 50 ml THF bei -78°C gab man 7.48 g (38.9 mmol) 9-Methylanthracen,

gelöst in 25 ml THF, und tropfte bei -40°C (Bad) innerhalb von 3.5 h 5.00 g (38.9 mmol) 7 in 25 ml wasserfreiem THF zu der tiefgrünen Lösung aus Abfänger und Base. Nach der üblichen Aufarbeitung (s.o.) wurde das von Amin 18a befreite Rohmaterial in 15 ml Ether aufgenommen. Hierbei kristallisierten 3.21 g 24b in Form blaßgelber Kristalle vom Schmp. $141.5 - 145^{\circ}\text{C}$. Die Mutterlauge wurde in der Kugelrohrdestillationsapparatur gereinigt. Zwischen $125^{\circ} - 135^{\circ}\text{C}/0.001$ Torr sublimierten 1.71 g blaßgelbe Kristalle vom Schmp. $131 - 140^{\circ}\text{C}$, nach $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nahezu völlig reines 24b. Die Gesamtmenge (4.92 g, entspricht 44% Ausbeute) wurde aus n-Pentan gereinigt; die hierbei erhaltenen Kristalle des 9-Methyl-10-hydro-9,10(1,7-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptano)anthracens (24b) schmolzen zwischen $144 - 145^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.23$ (enges m; 6H, 13- H_2 , 14- H_2 , 15- H_2), 2.07 (s; 3H, CH_3), 2.21 (enges m; 2H, 12-H, 16-H), 4.54 (s; 1H, 10-H), 6.98-7.33 (m; 8H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 18.56$ (q; CH_3), 20.17 (t; C-14), 22.54 (t; C-13, C-15), 23.40 (s; C-11), 26.51 (s; C-17), 45.81 (s; C-9), 46.78 (d; C-10), 53.25 (d; C-12, C-16), 121.89, 124.49, 125.49, 125.69 (d; Aromaten-C), 141.53, 143.84 (s; Aromaten-C).

MS (70 eV): $m/e = 284$ (M^+ , 100 %), 269 (81%), 192 (29%).

$C_{22}H_{22}$	(284.4)	Ber. C 92.91	H 7.09
		Gef. C 92.96	H 7.04

d. 7 und 9-Chloranthracen

Zu 70.8 mmol Lithiumpiperidid 18b in 50 ml THF gab man bei -78°C 10.0 g (47.0 mmol) kristallines 9-Chloranthracen im Stickstoffgegenstrom und tropfte bei -40°C unter Rühren während 3 h 6.06 g (47.1 mmol) 7 in 30 ml THF zu, wobei die Badtemperatur langsam auf -10°C gestiegen war. Nach weiteren 12 h bei 0°C wurde nach Entfernen des Lösungsmittels je 100 ml Ether und Wasser zugegeben. Hierbei blieb ein gelb-brauner Niederschlag zurück, der abfiltriert und nach Trocknen durch ^1H -NMR-Spektroskopie als unverbrauchtes 9-Chloranthracen identifiziert wurde (Menge: 5.40 g). Die Etherphase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vak. entfernt und das Amin 18a im Hochvak. (Bad $50^{\circ}\text{C}/0.001$ Torr) abgezogen. Aus dem braunen, kristallinen Rohprodukt wurde dann in der Kugelrohrdestillationsapparatur bis $130^{\circ}\text{C}/0.001$ Torr weiter unverbrauchtes 9-Chloranthracen entfernt. Der Rückstand wurde aus wenig Chloroform umkristallisiert und lieferte 1.98 g (14%) hellgelbe Kristalle vom Schmelzpunkt $176-179^{\circ}\text{C}$. Weitere Reinigung aus dem gleichen Lösungsmittel erbrachte blaßgelbe Kristalle des 9-Chlor-10-hydro-9,10-(1,7-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptano)anthracens (24c) vom Schmp. $178-179^{\circ}\text{C}$.

IR (KBr): 3022, 2940, 2851, 1459, 1159, 985, 920, 765,
756, 748.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.10-1.47 (m; 6H, 13- H_2 , 14- H_2 ,
15- H_2), 2.35 (enges m; 2H, 12-H, 16-H),
4.53 (s; 1H, 10-H), 7.03-7.25 (m; 6H,
Aromaten-H), 7.48-7.75 (m; 2H, Aromaten-
H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 20.01 (t; C-14), 22.05 (t; C-13,
C-15), 26.38 (s; C-11), 28.09 (s; C-17),
45.96 (d; C-10), 53.78 (d; C-12, C-16),
80.27 (s; C-9), 123.41, 124.22, 126.40,
126.90 (d; Aromaten-C), 140.02, 140.38
(s; Aromaten-C).

MS (70eV): m/e = 304 (M^+ , 60%) 269 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 100%), 253
(20%), 241 (20%), 239 (20%), 228 (18%), 212
(37%), 126 (14%).

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{Cl}$ (304.8) Ber. C 82.75 H 5.62
 Gef. C 82.55 H 5.62

e. 7 und 9-Bromanthracen

Zu einer Lösung aus 58.4 mmol Lithiumamid 18b in 50 ml
THF bei -78°C gab man 10.0 g (38.9 mmol) 9-Bromanthracen
in 50 ml wasserfreiem THF und tropfte bei -40°C 5.00 g (38.9 mmol)
7 in 40 ml THF innerhalb von 3.5 h zu der Suspension aus Base
und Abfänger, wobei das Reaktionsgut auf Raumtemp. gekommen war.

Man rührte noch 20 min bei dieser Temp. und arbeitete dann, exakt wie für 24c angegeben, auf. Der Rückstand, der nach Sublimation des 9-Bromanthracens in der Kugelrohrdestillationsapparatur (Ofentemp. bis 130°C/0.001 Torr) im Kolben verblieb, wurde in 10 ml siedendem Chloroform (säurefrei!) gelöst. Beim Abkühlen im Eisschrank kristallisierten 0.74 g (5%) 9-Brom-10-hydro-9,10-(1,7-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptano)-anthracen (24d) in Form hellbrauner Nadeln vom Schmp. 193-195°C. Weitere Reinigung aus Cyclohexan lieferte blaßgelbe Quader vom Schmp. 196-198.5°C.

IR (KBr): 3030, 2941, 2857, 1456, 1153, 981, 909, 762, 755, 746 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.10-1.55 (breites s; 6H, 13-H₂, 14-H₂, 15-H₂), 2.42 (enges m; 2H, 12-H, 16-H, 4.58 (s; 1H, 10-H), 7.08-7.38 (m; 6H, Aromaten-H), 7.62-7.93 (m; 2H, Aromaten-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.05 (t; C-14), 22.06 (t; C-13, C-15), 28.99 (s; C-11), 29.80 (s; C-17), 46.45 (d; C-10), 53.86 (d; C-12, C-16), 76.52 (s; C-9), 124.15, 125.78, 126.50, 127.12 (d; Aromaten-C), 140.14, 140.43 (s; Aromaten-C).

MS (70eV): m/e = 350, 348 (M^+ , 40%), 269 (M^+-Br , 100%),
253 (22%), 228 (24%).

$C_{21}H_{17}Br$ (349.3) Ber. C 72.22 H 4.91

Gef. C 72.36 H 5.02

f. 7 und 9-Cyananthracen

Zu 70.8 mmol Lithiumpiperidid 18b in 50 ml THF fügte man im Stickstoffstrom bei $-78^{\circ}C$ 10.0 g (49.2 mmol) 9-Cyananthracen und tropfte unter Rühren bei $-40^{\circ}C$ während 3 h 6.32 g (49.1 mmol) 7 in 30 ml THF zu, wobei die Badtemp. auf $+20^{\circ}C$ kam. Die weitere Aufarbeitung folgte der allgemeinen Vorschrift (s.o.). Der im Hochvak. vom Amin 18a befreite Rückstand wurde zweimal mit je 50 ml n-Pentan ausgekocht, der unlösliche Rückstand enthielt nach 1H -NMR-Spektroskopie kein Addukt 24e und wurde verworfen. Die Pentan-Extrakte wurden vom Lösungsmittel befreit, die gelbe Kristallmasse aus Chloroform/n-Pentan kristallisiert. Man erhielt 200 mg eines Produktes, nach 1H -NMR-Spektrum ein 70:30-Gemisch aus 24e und 9-Cyananthracen. Letzteres wurde aus der Kugelrohrdestillationsapparatur bei $110^{\circ}C/10^{-3}$ Torr absublimiert, der gelbbraune Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert. Hierbei erhielt man 105 mg (0.7%) 10-Hydro-9,10-(1,7-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptano)anthracen-9-carbonitril (24e) in Form gelber Nadeln vom Schmp. $183-185^{\circ}C$.

IR (KBr): 3071, 3015, 2942, 2925, 2858, 2235 (CN),
1457, 1167, 1035, 762, 755, 747 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.18-1.38 (enges m; 6H, 13- H_2 ,
14- H_2 , 15- H_2), 2.25 (enges m; 2H,
12-H, 16-H), 4.62 (s; 1H, 10-H),
7.13-7.30 (enges m; 6H, Aromaten-H),
7.47-7.70 (m; 2H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 19.89 (t; C-14), 21.97 (t; C-13,
C-15), 23.39 (s; C-11), 24.17 (s; C-17),
45.94 (d; C-10), 49.09 (s; C-9), 54.08
(d; C-12, C-16), 117.62 (s; CN), 123.30,
125.27, 126.76, 127.62 (d; Aromaten-C),
136.21, 138.99 (s; Aromaten-C).

MS (70eV): m/e = 295 (M^+ , 100%), 280 (18%), 267 (22%),
254 (28%), 253 (27%), 240 (16%), 203 (54%).

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}$ (295.4)	Ber. C 89.46	H 5.80	N 4.74
	Gef. C 88.89	H 5.64	N 4.90

g. 7 und 9-Methoxyanthracen

Zu 58.4 mmol Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (18b)
in 50 ml THF bei -78°C gab man 8.29 g (39.8 mmol) 9-Methoxy-
anthracen, gelöst in 50 ml THF und tropfte bei -40° (Bad)
innerhalb von 2 h 5.00 g (38.9 mmol) 7 in 20 ml THF zu der
Lösung aus Abfänger und Base. Nach der üblichen Aufarbeitung

wurde das vom Amin befreite Rohmaterial im Hochvak. destilliert. Die Fraktion zwischen 100 und 140°C (Bad)/0.001 Torr bestand vorwiegend aus 9-Methoxyanthracen. Zwischen 140 und 165°C (Bad)/0.001 Torr gingen 4.05 g (34%) 10-Hydro-9-methoxy-9,10-(1,7-tri-cyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptano)anthracen (24f) als gelbliche Kristallmasse über, die nach Reinigung aus n-Pentan farblose Kristalle vom Smp. 134-135°C lieferte.

IR (KBr): 2941, 1449, 1087, 1007, 763, 754 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.20-1.62 (m; 6H, 13-H₂, 14-H₂, 15-H₂), 2.27 (enges m; 2H, 12-H, 16-H), 3.89 (s; 3H, OCH₃), 4.47 (s; 1H, 10-H), 6.92-7.48 (m; 8H, Aromaten-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.04 (t; C-14), 20.30 (s; C-11), 22.19 (t; C-13, C-15), 24.60 (s; C-17), 45.45 (d; C-10), 52.97 (q; OCH₃), 54.45 (d; C-12, C-16), 88.49 (s; C-9), 121.70 (d), 125.87 (d), 126.02 (d), 140.30 (s), 141.75 (s).

MS (70eV): m/e = 300 (M⁺, 86%), 269 (M⁺-OCH₃, 100%).

C ₂₂ H ₂₀ O (300.4)	Ber. C 87.96	H 6.71
	Gef. C 88.09	H 6.48

h. 14 und Anthracen

Zu 26.2 mmol Lithiumamid 18b in 50 ml THF bei -78°C gab man 3.42 g (19.2 mmol) Anthracen, ließ die Suspension auf Raumtemp. kommen und tropfte anschließend während 1.5 h 1.60 g (14.0 mmol) 1-Chlortricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (14) in 30 ml THF dazu. Man arbeitete, wie oben beschrieben, weiter auf und digerierte die nach Entfernen des Amins 18a im Hochvak. zurückbleibende Kristallmasse zweimal mit je 50 ml n-Pentan. Der in n-Pentan unlösliche Rückstand zeigte nach ^1H -NMR-Spektroskopie nur Spuren von 31 und wurde verworfen. Die vereinigten Pentanextrakte wurden vom Lösungsmittel befreit, es blieben 2.0 g kristalline Masse zurück, nach ^1H -NMR-Analyse ein 80:20-Gemisch aus 31 und Anthracen. Mit Hilfe der Kugelrohrdestillation erhielt man hieraus zwischen $115-130^{\circ}\text{C}/0.001$ Torr 1.30 g (36%) farblose Kristalle von 9,10-Dihydro-9,10-(1,6-tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexano)-anthracen (31) vom Schmp. $136-145^{\circ}\text{C}$. Weitere Reinigung aus n-Pentan ergab farblose Kristalle von 31 mit Schmp. $155-157^{\circ}\text{C}$.

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.37 (s; 4H, 13-H₂, 14-H₂), 2.00 (s; 2H, 12-H, 15-H), 4.65 (s; 2H, 9-H, 10-H), 6.90-7.47 (AA'BB'-System; 8H, Aromaten-H); siehe auch Abb. 2.

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 26.00 (s; C-11, C-16), 27.34 (t; C-13, C-14), 44.17 (d; C-9, C-10), 53.21 (d; C-12, C-15), 124.14 und 125.75 (d; Aromaten-C), 142.50 (s; Aromaten-C);
siehe auch Abb. 2.

MS (70eV): m/e = 256 (M^+ , 100%), 255 (56%), 241 (17%),
239 (16%), 228 (25%), 215 (14%), 178 (20%).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}$ (256.4)	Ber. C 93.71	H 6.29
	Gef. C 93.98	H 6.26

i. 7 und Cyclohexa-1,3-dien

Zu 112.4 mmol Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid in 100 ml THF gab man bei -40°C 43.9 g (548 mmol) Cyclohexa-1,3-dien, tropfte unter Rühren bei dieser Temp. 9.63 g (74.9 mmol) 7 in 15 ml THF zur Base und Abfänger und rührte die Reaktionsmischung anschließend 19 h bei Raumtemperatur. Die oben beschriebene Aufarbeitung lieferte ein gelbes Rohöl, das im Hochvakuum destilliert wurde. Die fraktionierende Kurzwegdestillation erbrachte 3.73 g einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. $45-50^\circ\text{C}/0.005$ Torr, zusätzlich 0.46 g eines farblosen Öls vom Sdp. $55-60^\circ\text{C}/0.005$ Torr, das durch ^1H -NMR- und Massenspektroskopie als 1-Phenyltricyclo[4.1.0. 2,7]-heptan (25)³³⁾ identifiziert wurde (Ausb. 4%). Als Destillationsrückstand verblieben 5.76 g polymeres Harz. Es wurde

versucht, das Hauptprodukt über eine Mikrospaltröhrenkolonne fraktionierend zu destillieren. Die vier aufgefangenen Fraktionen zeigten alle ein identisches $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Als Destillationsrückstand verblieb eine kleine Menge 25. Die wieder vereinigten Fraktionen der erfolglosen Destillation ergaben im GC (6 m Carbowax 20M auf Kieselgur, Temp. 150°C) 5 Produkte im Verhältnis 4:2:10:5:3 (steigende Retentionszeit). Eine präparative Auftrennung des Gemisches gelang nicht.

2. Fünfring-1,3-diene als Abfänger

a. 7 und Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (32)

Zu einer Lösung aus 58.3 mmol Lithiumdiisopropylamid (18d) in 30 ml Tetrahydrofuran gab man bei -30°C 10.7 g (116 mmol) Dien 32 und tropfte anschließend bei -30°C unter Rühren während 1 h 5.00 g (38.9 mmol) 7 in 10 ml Tetrahydrofuran zu der Mischung aus Base und Abfänger. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde gemäß der allgemeinen Vorschrift aufgearbeitet und das Rohöl im Hochvak. destilliert. Zwischen 50 und 90°C (Bad)/0.001 Torr gingen 2.70 g (38%) blaßgelbes Öl über, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren auf 12,12-Dimethylen-pentacyclo[7.2.1.0^{2,7}.0^{2,8}.0^{3,8}]dodec-10-en (33) als Hauptkomponente wies. Daneben zeigte das Spektrum Signale von 55, dem thermischen Umlagerungsprodukt von 33 (s.S.133). Eine Trennung der beiden Komponenten durch fraktionierende Destillation gelang nicht. Die Charakterisierung erfolgte durch $^1\text{H-NMR}$ - und

^{13}C -NMR-Spektroskopie.

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 0.98-1.90 (m; 10H), 2.37 (enges m; 2H), 3.18 (m; 1H), 4.62 (m; 1H), 6.08 (enges m; 2H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = -0.66 (t; C-13), 14.35 (t; C-14), 20.12, 21.17, 25.67 (3t; C-5, C-4 bzw. C-6), 50.25 (d; C-1, C-9), 50.89 (s; C-12), 62.48 (d; C-3), 64.81 (d; C-7), 132.96 (d; C-10, C-11); das Signal für C-2 bzw. C-8 konnte aus dem Gemisch-Spektrum nicht mit Sicherheit erkannt werden.

b. 7 und Furan

Zu einer Lösung aus 117 mmol Lithiumdiisopropylamid (18d) in 50 ml THF gab man bei -78°C 57.0 g (0.839 mol) Furan, ließ die Badtemp. auf -50°C steigen und tropfte innerhalb von 2 h unter Rühren 10.0 g (77.7 mmol) 7 in 60 ml THF zu der Lösung, wobei sich die Badtemp. am Ende der Reaktion auf 0°C erwärmt hatte. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vak. aus einem 0°C -Bad arbeitete man, wie üblich (s.o.) auf. Die Hochvakuum-Kurzwegdestillation des Rohöls erbrachte zwischen 40 und 73°C (Bad)/0.001 Torr. 5.82 g (Ausb. 47%) 12-Oxapentacyclo[7.2.1.0^{2,7}.0^{2,8}.0^{3,8}-dodeca-10-en (34) als blaßgelbes Öl. Weitere Reinigung über

eine Mikrosपालtrohrkolonne lieferte reines Addukt 34 vom Sdp. 40-45°C/0.001 Torr mit folgenden spektroskopischen Eigenschaften:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.17-1.77 (m; 6H, 4-H₂, 5-H₂, 6-H₂), 3.49 (m; 1H, endo-7-H), 4.06 (m; 1H, exo-3-H), 4.81 (s; 2H, 1-H, 9-H), 6.06 (s; 2H, 10-H, 11-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ = 20.57 (t; C-5), 22.97 (t; C-6 (endo)), 23.75 (t; C-4 (exo)), 28.01 (s; C-2, C-8), 63.09 (d; C-7 (endo)), 71.92 (d; C-3 (exo)), 80.95 (d; C-1, C-9), 131.49 (d; C-10, C-11).

MS (70eV): m/e = 160 (M^+ , 13%), 132 (25%), 131 ($\text{M}^+ - \text{CHO}$, 100%), 116 (16%), 115 (12%), 91 (44%).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ (160.2)	Ber. C 82.46	H 7.55
	Gef. C 81.72	H 7.33

34 und p-Nitrophenylazid: 500 mg (3.12 mmol) des Propellans 34 wurden unter Stickstoffatmosphäre zu einer Lösung aus 512 mg (3.12 mmol) p-Nitrophenylazid in 3 ml CDCl_3 gegeben. Nach 24 h bei Raumtemp. war aus der ursprünglich klaren Lösung 860 mg (85%) des 1:1-Adduktes 35 in Form gelber Nadeln vom Schmp. 150-155°C ausgefallen. Nach Umlösen aus wenig Benzol schmolz das Kristallisat bei 160-162°C (Zers.). Die Charakterisierung erfolgte durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie.

¹H-NMR (Aceton-d₆): δ = 1.06-2.06 (m; 6H), 3.23 (m; 1H)
 4.09 (m; 1H), 4.45 und 5.21 (AB-System,
 J = 9 Hz), 4.63 (s; 1H) 4.79 (s; 1H),
 7.53 und 8.30 (AA'BB'-System).

c. 7 und 2-Methylfuran

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung aus 117 mmol Lithium-diisopropylamid (18d) in 60 ml THF gab man 19.2 (233 mmol) 2-Methylfuran, ließ die Badtemp. auf -50°C kommen und tropfte während 4 h unter Rühren 10.0 g (77.8 mmol) 7 in 50 ml THF zu der Mischung aus Base und Abfänger, wobei die Badtemp. auf 0°C anstieg. Nach Entfernen aller flüchtigen Anteile im Vak. aus einem 15°C-Bad wurde das nach der üblichen Aufarbeitung (s.o.) erhaltene Rohöl im Hochvak. destilliert, wobei zwischen 40 und 60°C (Bad)/0.001 Torr 2.61 g gelbes Öl übergingen. Nach ¹H-NMR-Analyse bestand dieses Öl weitgehend aus 12-Oxa-1-methylpentacyclo[7.2.1.0^{2,7}.0^{2,8}.0^{3,8}]-dodec-10-en (36); die Ausbeute betrug 19%. 720 mg einer zweiten Fraktion mit Sdp. 100-130°C (Bad)/0.001 Torr wurden nicht weiter untersucht. Als Destillationsrückstand verblieben 6.90 g braunes, harzartiges Polymeres. Die Hauptfraktion wurde über eine Mikrosplatrohrkolonne destilliert, wobei nahezu das gesamte Material bei 45-47°C/0.005 Torr als farbloses Öl überging, das folgende spektroskopische Daten zeigte:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.25-1.75 (m; 6H, 4-H₂, 5-H₂, 6-H₂), 1.61 (s; 3H, CH₃), 3.54 (m; 1H, 7-H), 4.20 (m; 1H, 3-H), 4.62 (enges m; 1H, 9-H), 6.04 (m; 2H, 10-H, 11-H).

MS (70eV): m/e = 174 (M^+ , 24%) 145 ($\text{M}^+ - \text{CHO}$, 85%), 131 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CO}$, 100%), 91 (49%)

Die Verbrennungsanalyse zeigte einen zu niedrigen Wert für C

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$ (174.2)	Ber.	C 82.72	H 8.10
	Gef.	C 80.43	H 8.27

d. 7 und 2,5-Dimethylfuran

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung aus 117 mmol Lithium-diisopropylamid (18d) in 60 ml THF gab man 22.4 g (233 mmol) 2,5-Dimethylfuran, ließ die Lösung auf -60°C kommen und tropfte dazu langsam innerhalb von 3 h unter Rühren 10.0 g (77.7 mmol) 7 in 50 ml THF, wobei zum Schluß der Reaktion die Temperatur der Lösung auf 0°C angestiegen war. Über Nacht bewahrte man den Ansatz im Eisschrank auf, zog aus einem 15°C -Bad alle flüchtigen Bestandteile im Vak. ab und arbeitete wie oben angegeben (s.S.109) weiter auf. Das ölige Rohprodukt wurde anschließend aus der Fifi-Apparatur im Hochvak. destilliert. Zwischen 45 und 100°C (Bad/0.001 Torr) gingen 7.72 g (53%) 12-Oxa-1,9-dimethyl-pentacyclo[7.2.1.0^{2,7}.0^{2,8}.0^{3,8}]-dodec-10-en

(37) als blaßgelbes Öl über. 4.53 g an polymerem Rückstand blieben im Kolben. Die Feinfraktionierung von 37 mit der Mikropaltrohrkolonne lieferte farbloses, öliges 37 mit dem Sdp. von 33-36°C/0.001 Torr.

IR (Film): 3030, 2976, 2924, 2857, 1441, 1374, 1311,
1196, 1127, 857, 728 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.99-1.80 (breites m; 6H, 4-H₂,
5-H₂, 6-H₂), 1.52 (s; 6H, 2CH₃), 3.57
(m; 1H, 7-H), 4.17 (m; 1H, 3-H), 6.01
(s; 2H, 10-H, 11-H); siehe auch Abb. 3.

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 18.88 (q, CH₃), 20.08, 22.90, 23.42
(3t; C-4, C-5, C-6, Reihenfolge unbekannt), 34.68 (s; C-2, C-8), 62.28
(d; C-7), 71.38 (d; C-3), 88.29 (s;
C-1, C-9), 135.35 (d; C-10, C-11);
siehe auch Abb. 3.

MS (70eV): m/e = 188 (M⁺, 8%), 145 (M⁺-CH₃CO, 100%),
130 (11%), 105 (8%).

C ₁₃ H ₁₆ O (188.3)	Ber.	C 82.94	H 8.57
	Gef.	C 82.38	H 8.49

e. 7 und Diphenylisobenzofuran

Zu einer Lösung aus 58.4 mmol 18b in 60 ml THF gab man bei 10°C 10.5 g (38.9 mmol) Diphenylisobenzofuran und tropfte hierzu unter Rühren eine Lösung aus 5.00 g (38.9 mmol) 7 in 40 ml THF. Die übliche Aufarbeitung erbrachte ein zähflüssiges, rotbraunes Öl, das im Hochvak. bei 0.001 Torr (Bad bis 50°C) größtenteils vom Amin 18a befreit wurde. Der harzartige Rückstand wurde in wenig Acetonitril gelöst. Beim Abkühlen kristallisierten 5.93 g (42%) blaßgelbgrüner Nadeln von 12-Oxa-1,9-diphenyl-10,11-benzopentacyclo - [7.2.1.0^{2,7}.0^{2,8}.0^{3,8}]-dodec-10-en (38) mit Schmp. 112-116°C (Zers.). Weitere Reinigung aus Acetonitril lieferte nahezu farblose Kristalle vom Schmp. 119-120°C (Zers.).

IR (KBr): 3012, 2907, 2833, 1443, 1294, 986, 769, 759, 747, 695, 680 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.25-1.56 (m; 4H, 5-H₂, 6-H₂), 1.56-1.92 (m; 2H, 4-H₂), 2.57 (m; 1H, 7-H), 4.37 (m; 1H, 3-H), 6.83-7.95 (m; 14H, Aromaten-H); siehe auch Abb. 4.

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.50 (t; C-5), 22.28 (t; C-6), 23.42 (t; C-4), 34.89 (s; C-2, C-8), 59.80 (d; C-3), 72.52 (d; C-7), 93.20 (s; C-1, C-9), 120.25, 126.78, 127.91, 128.32, 128.64 (d; Aromaten-C), 137.04, 146.27 (s; Aromaten-C); siehe auch Abb. 4.

MS (70 eV): m/e = 362 (M^+ , 15%), 257 ($M^+ - C_6H_5CO$, 100%)
105 (18%).

$C_{27}H_{22}O$ (362.5) Ber. C 89.53 H 6.12
 Gef. C 89.63 H 6.14

Molmasse 354 (osmometr. in Benzol bei 37.0°C).

V. Thermolyse der Propellan-Addukte

Allgemeine Vorschrift: Etwa 100 mg des Adduktes in 0.5 ml Hexadeuterobenzol wurden in einem NMR-Röhrchen abgeschmolzen, die Probe in ein temperaturkonstantes Bad gebracht und nach bestimmten Zeitintervallen im 1H -NMR-Spektrometer vermessen. In den allermeisten Fällen wies das 1H -NMR-Spektrum auf einen einheitlichen Thermolyseablauf. Sobald kein Propellan mehr zu erkennen war, wurde der Inhalt des Röhrchens vom Lösungsmittel befreit und durch Destillation oder Kristallisation gereinigt.

1. Thermische Umlagerung von 24a

a. 100 mg (0.370 mmol) 24a in 0.5 ml C_6D_6 , eingeschmolzen in ein dickwandiges NMR-Röhrchen, zeigte nach 30 min im 180°C-Bad im 1H -NMR-Spektrum keine Signale mehr von 24a, sondern nur solche des 9,10-Dihydro-9,10-(2,7-(3-methylen-cyclohex-1-eno))anthracens (51), das nach Abrotieren des Lösungsmittels

in Form farbloser Kristalle in quantitativer Ausbeute zurückblieb. Aus n-Pentan umkristallisiert, schmolzen diese bei 211-213°C.

IR (KBr): 3030, 2941, 1471, 1456, 763, 747, 714, 676 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.15-1.71 (m; 2H, 14- H_2), 1.82-2.23 (m; 4H, 13- H_2 , 15- H_2), 4.23 (d, J = 8.5 Hz; 1H, 10-H), 4.46 (s; 1H, 9-H), 5.82-6.03 (m; 2H, 12-H, 17-H), 6.95-7.37 (m; 8H, Aromaten-H); siehe auch Abb.8.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 22.29 (t; C-14), 26.25 (t; C-13), 32.61 (t; C-15), 47.52 (d; C-10), 57.90 (d; C-9), 123.78, 124.38, 124.81, 125.36, 125.57 (doppelte Intensität d; Aromaten- und Olefin-C), 131.22, 134.99, 140.61, 144.20 (s; Aromaten- und Olefin-C); siehe auch Abb.8.

MS (70eV): m/e = 270 (M^+ , 100%), 242 (36%), 241 (47%).

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}$ (270.4)	Ber. C 93.29	H 6.71
	Gef. C 93.06	H 6.79

b. Dehydrierung von 51

545 mg (2.02 mmol) 51 wurden mit 2.00 g Palladium (10% auf Kohle, Produkt der Fa. Merck) vermischt und das Gemenge

mit 6.0 g Naphthalin in einem Schlenkkolben mit Rührmagneten langsam auf 220°C erhitzt. Die bei dieser Temp. rasch einsetzende Gasentwicklung ließ nach 10 min nach. Bei 200°C Badtemp. hielt man die Reaktionsmischung noch 3 h unter Rühren. Nach dem Abkühlen löste man den Kristallbrei in Toluol, filtrierte vom Unlöslichen, entfernte das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und das Naphthalin im Hochvak. (Bad bis 100°C/0.001 Torr). Den kristallinen Rückstand sublimierte man im Hochvak. und erhielt zwischen 130 und 150°C (Bad)/0.001 Torr 477 mg (88%) nahezu farbloses Homotrypticin (52) vom Schmp. 198-200°C (Lit. 205-205.5°C ⁵⁵).

IR (KBr): 3030, 2915, 1473, 757, 746, 712, 691 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.15 (d, $\underline{J}$ = 3.6 Hz; 2H), 4.13 (t, $\underline{J}$ = 3.6 Hz; 1H), 4.75 (s; 1H), 6.62-7.50 (m; 12H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 36.72 (t), 45.44 (d), 54.64 (d), 124.61 (d), 125.45 (d), 125.66 (d), 126.00 (d), 126.18 (d), 126.53 (d), 126.90 (d), 131.78 (d), 133.87 (s), 140.13 (s), 140.72 (s), 143.74 (s).

MS (70eV): m/e = 268 (M⁺, 100%), 267 (33%), 252 (18%).

2. Thermische Umlagerung von 24b

100 g (0.362 mmol) 24b in 0.5 ml Hexadeuterobenzol hielt man im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen 1 h im 180°C-Bad. Das ¹H-NMR-Spektrum der Probe zeigte nach dieser Zeit keine Signale von 24b, wies aber auf ein Gemisch aus 53a und 53b hin:

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.93-1.35 (m; 14-H₂ von 53a,b), 1.50-2.80 (m; 13-H₂, 15-H₂ von 53a,b), 1.73 (s; CH₃ von 53b), 1.90 (s; CH₃ von 53a), 4.17 (d; 10-H von 53a), 4.50 (s; 10-H von 53b), 5.48-5.98 (m; 12-H, 17-H von 53a,b), 6.97-7.40 (m; Aromaten-H). Das Flächenverhältnis der Signale bei δ = 4.17 und 4.50 war 36:64.

3. Thermische Umlagerung von 31

100 mg (0.390 mmol) 31 in 0.5 ml C₆D₆ wurden in ein NMR-Röhrchen eingeschmolzen, die Lösung für 30 min in einem 180°C-Bad gehalten. Nach dieser Zeit zeigte das ¹H-NMR-Spektrum keine Signale von 31 und nur solche des quantitativ entstehenden Diens 54. Die nach Abziehen des Lösungsmittels zurückbleibenden Kristalle des 9,10-Dihydro-9,10- α ,2,6-(3-methylen-cyclopent-1-en)anthracens (54) schmolzen bei 222-226°C und nach Umlösen aus n-Pentan bei 225-228°C.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 1.93 (verbreitertes s; 4H, 13-H₂, 14-H₂), 4.17 (d, $\underline{J}$ = 8 Hz; 1H, 10-H), 4.70 (s; 1H, 9-H), 5.70-6.07 (m; 2H, 12-H, 16-H), 6.83-7.42 (m; 8H, Aromaten-H);
siehe auch Abb. 9.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 29.34 (t; C-13), 29.44 (t; C-14), 37.14 (d; C-10), 50.90 (d; C-9), 118.94, 124.38, 125.43, 125.76, 126.09 (6d), 139.99, 140.38, 143.59, 144.16 (4s);
siehe auch Abb. 9.

IR (KBr): 3067, 3003, 2919, 2825, 1466, 763, 746, 711 cm^{-1} .

MS (70eV): m/e = 256 (M^+ , 100%), 255 (41%), 228 (45%).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}$ (256.4)	Ber.	C 93.71	H 6.29
	Gef.	C 93.37	H 6.28

4. Thermische Umlagerung von 33

430 mg (2.33 mmol) des rohen Adduktes 33 (s.S.122) in 1 ml C_6D_6 wurden 12 h im 100°C-Bad und anschließend 7 h im 150°C-Bad gehalten. Die entstandene Verbindung wurde mittels PSC (Laufmittel: Cyclohexan) auf Kieselgel gereinigt; das erhaltene blaßgelbe Öl im Hochvak. destilliert, wobei 270 mg (63%) 12,12-Dimethylen-tricyclo[7.2.1.0^{2,7}]dodeca-2,7,10-trien (55) mit Sdp. 60-70°C (Bad)/0.001 Torr übergingen.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.47 (s; 4H, 13-H₂, 14-H₂), 1.39-1.86 (m; 2H, 5-H₂), 1.93-2.38 (m; 6H, 4-H₂, 6-H₂, 1-H₂, 9-H), 5.38-5.75 (m; 2H, 3-H, 8-H), 5.83 (dd, $\underline{J}$ = 2.5 Hz und $\underline{J}$ = 5.5 Hz; 1H, 11-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ = 7.18 (t; C-14), 12.52 (t; C-13), 23.28 (t; C-5), 25.97 (t; C-4), 30.55 (t; C-6), 38.49 (s; C-12), 47.89 (d; C-9), 54.87 (d; C-1), 122.27, 125.06, 129.95, 138.28 (4d; C-3, C-8, C-10, C-11 unbekannter Zuordnung), 131.52, 135.54 (2s; C-2, C-7 oder umgekehrt).

MS (70eV): m/e = 184 (M^+ , 100%)

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}$ (184.3)	Ber.	C 91.25	H 8.75
	Gef.	C 91.07	H 8.70

5. Thermische Umlagerung von $\underline{34}$

530 mg (3.31 mmol) $\underline{34}$ in 1 ml Hexadeuterobenzol hielt man 17 h im 80°C-Bad. Nach dieser Zeit zeigte das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Probe keine Signale von $\underline{34}$. Das nach Entfernen des Lösungsmittels zurückbleibende Öl wurde aus dem Mikrokölbchen im Hochvak. destilliert. Hierbei destillierten zwischen 40 und 45°C (Bad)/0.001 Torr 490 mg (92%) 12-Oxa-tricyclo - [7.2.1.0^{2,7}]dodeca-2,7,10-trien ($\underline{56}$) als blaßgelbe Flüssigkeit.

IR (Film): 3012, 2915, 2849, 2817, 1431, 1034, 974, 952,
913, 799, 739, 707, 686 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.55-1.95 (m; 2H, 5- H_2), 1.95-2.26
(m; 4H, 4- H_2 , 6- H_2), 4.91 (dd, $\underline{J}$ = 4 Hz
und 1.5 Hz; 1H, 9-H), 5.00 (d, $\underline{J}$ = 1.5
Hz; 1H, 1-H), 5.80 (enges m; 2H, 3-H
und 8-H), 6.08 (dd, $\underline{J}$ = 6 Hz und 1.5 Hz;
1H, 10-H), 6.52 (dd, $\underline{J}$ = 6 Hz und 1.5 Hz;
1H, 11-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 22.57 (t; C-5), 25.51 (t; C-4),
29.37 (t; C-6), 77.35 (d; C-9), 82.32
(d; C-1), 121.28 (d; C-3), 124.04 (d;
C-10), 126.49 (d; C-11), 129.44 (s;
C-7), 131.33 (s; C-2), 135.03 (d; C-8).

MS (70eV): m/e = 160 (M^+ , 4%), 131 ($\text{M}^+ - \text{CHO}$, 100%), 116
(14%), 104 (10%), 91 (40%).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ (160.2)	Ber.	C 82.46	H 7.55
	Gef.	C 82.61	H 7.85

6. Thermische Umlagerung von 38

600 mg (1.66 mmol) 38 in 2 ml Hexadeuterobenzol hielt man
48 h im 80°C -Bad. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Probe waren alle
Signale des Ausgangsmaterials 38 verschwunden und nur Signale

von 57 zu erkennen:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.13\text{--}1.58$ (m; 2H, 5-H₂), 1.58–
2.23 (m; 4H, 4-H₂, 6-H₂), 5.76 (m;
1H, 3-H), 6.28 (enges m; 1H, 8-H),
6.83–8.12 (m; 14H, Aromaten-H).

Nach Entfernen des Lösungsmittels erhielt man sandfarbige
Kristalle, die nach Umlösen aus n-Pentan bei 132–135°C
schmolzen.

IR (KBr): 3030, 2907, 1443, 990, 750, 699 cm^{-1} .

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 22.29$ (t; C-5), 25.91 (t; C-4 oder
C-6), 30.25 (t; C-6 oder C-4), 84.57
(s; C-1), 87.95 (s; C-9), 119.04 (d)
122.60 (d), wenig aufgelöste Signal-
gruppe zwischen 125.98–128.05 (Aromaten-
C, Olefin-C), 131.66 (s), 135.69 (s),
138.77 (s), 139.32 (s), 142.53 (s),
149.99 (s).

MS (70eV): $m/e = 362$ (M^+ , 6%), 257 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$, 100%),
215 (11%), 105 (16%).

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}$ (362.5)	Ber.	C 89.47	H 6.12
	Gef.	C 89.45	H 6.07

VI. Umsetzung mit Elektrophilen

1. Propellan 24a und Silber(I)-Ionen

120 mg (0.444 mmol) 24a in 0.5 ml Hexadeuterobenzol wurden bei Raumtemp. mit einem Tropfen einer 1.7N Lösung aus Silbertetrafluoroborat in Hexadeuterobenzol versetzt. Das Gemisch erwärmte sich augenblicklich bis zum Sieden. Nach dem Abkühlen zeigte das ^1H -NMR-Spektrum der Probe, daß kein 24a mehr vorhanden war. Hauptprodukt der Isomerisierung war das Dien 51, dessen Signale im ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes zweifelsfrei zu erkennen waren. Zusätzlich beobachtete man ein Singulett bei $\delta = 4.65$, das versuchsweise dem 9-H bzw. 10-H des Diens 68 zugeordnet wird. Aus der Integration der ^1H -NMR-Signale bei $\delta = 4.65$ für 68 (entspr. 2H) und $\delta = 4.46$ für 51 (entspr. 1H) ergab sich für das Substanzengemisch 68/51 ein Verhältnis von 11:89. Auf der Dünnschichtfolie wanderten diese Isomerisierungsprodukte einheitlich (Laufmittel: n-Pentan/Ether = 9:1).

2. Propellan 38 und Silber(I)-Ionen

100 mg (0.276 mmol) 38 in 0.5 ml Hexadeuterobenzol wurden bei Raumtemp. mit einem Tropfen einer 1.7N Lösung aus Silbertetrafluoroborat in Hexadeuterobenzol versetzt. Die Reaktionsmischung erwärmte sich unter Rotfärbung. Das ^1H -NMR-Spektrum

der Probe war identisch mit dem des Thermolyseproduktes 57.

3. Propellan 24a und Methanol

612 mg (2.26 mmol) 24a wurden in 25 ml wasserfreiem Methanol gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt und mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Man hielt die Lösung anschließend 30 min im 40°C-Bad und entfernte dann am Rotationsverdampfer alle flüchtigen Anteile. Es blieben 686 mg eines farblosen Harzes zurück, das nicht kristallisierte. Das gesamte Material verteilte man auf zwei Dickschichtplatten (belegt mit Silicagel) und reinigte es durch präp. Schichtchromatographie im Laufmittel Cyclohexan/Ether = 9:2. Nahezu das gesamte Produkt wanderte einheitlich; eine schwache Zone mit sehr kleinem R_F -Wert wurde nicht weiter untersucht. Das Hauptprodukt wurde mit Ether vom Schichtmaterial gelöst und aus einem Mikrokölbchen bei 145-155°C (Bad)/0.001 Torr destilliert. Es gingen 485 mg (71%) 9,10-Dihydro-9,10-[1,7-(6-methoxy)cyclohepteno]anthracen (73) über, das in der Vorlage zu einem farblosen Glas erstarrte.

IR (KBr): 3030, 2915, 1460, 1124, 1094, 1081, 756, 746,
703 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.86-2.37 (breites m; 7H, 13-H₂,
14-H₂, 15-H₂, 16-H!), 2.63 (d, J = 10 Hz,
beide Signale weiter aufgespalten; 1H, 17-H),

3.18 (s; 3H, OCH₃), 4.52 (s; 1H, 10-H),
4.83 (d, $\underline{J}$ = 2.5 Hz; 1H, 9-H), 5.85
(m; 1H, 12-H), 6.89-7.38 (m; 8H, Aromaten-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 24.81 (t; C-14), 27.93 (t; C-15
oder C-13), 35.42 (t; C-13 oder C-15),
46.35 (d; C-9), 50.34 (d; C-17), 55.80
(q, CH₃-O), 56.15 (d; C-10), 80.37
(d; C-16), 122.34 (d), 122.62 (d),
123.64 (d), 124.50 (d), 124.81 (d),
125.14 (d), 125.49 (d), 125.56 (d),
125.60 (d), (Aromaten- bzw. Olefin-C),
140.52 (s), 141.04 (s), 141.80 (s)
142.30 (s), 143.33 (s), (Aromaten bzw.
Olefin-C).

MS (70eV): m/e = 302 (M⁺, 67%), 270 (37%), 215 (11%),
204 (36%), 178 (100%), 124 (14%).

C ₂₂ H ₂₂ O (302.4)	Ber.	C 87.38	H 7.33
	Gef.	C 87.36	H 7.40

Molmasse 302 (osmometr. in Benzol bei 37°C).

Das ¹H-NMR-Spektrum des Rohmaterials von 73 und das des
analysenreinen Materials waren deckungsgleich.

4. Propellan 24a und [OD]-Methanol

420 mg (1.55 mmol) 24a wurden in 10 ml [OD]-Methanol gelöst, mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und, wie oben für die Darstellung von 73 beschrieben, weiter behandelt. Die Reinigung erfolgte unter Verzicht auf präparativer Schichtchromatographie, wie oben angegeben.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.86-2.33 (m; 7H, 13-H₂, 14-H₂, 15-H₂, 16-H), 3.20 (s; 3H, CH₃O), 4.55 (s; 1H, 10-H), 4.82 (s; 1H, 9-H), 5.88 (t, J = 6.5 Hz; 1H, 12-H), 6.89-7.42 (m; 8H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum vom [17-D]-9,10-Dihydro-9,10-(1,7-(6-methoxy)cycloheptenol)anthracen (73-D) ist identisch mit dem von 73 bis auf das Signal bei δ = 50.34 (d), das im Spektrum von 73-D fehlt !

5. Versuch zur säurekatalysierten Isomerisierung von 24a

422 mg (1.56 mmol) 24a wurden in 50 ml Chloroform mit 5 mg p-Toluolsulfonsäure 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels waren im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des öligen Rückstandes noch Signale von 24a zu erkennen. Das Rohprodukt wurde noch einmal in 50 ml Chloroform gelöst,

mit 10 mg p-Toluolsulfonsäure versetzt und für 4 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abrotieren des Solvens blieb ein harzartiges Material mit unstrukturiertem ^1H -NMR-Spektrum zurück, das im Hochvak. bei (0.001 Torr/Bad bis 200°C) nicht flüchtig war.

VII. Umsetzung mit Thiylradikalen

1. 24a und Thiophenol

In einem 10 ml Kölbchen wurden 800 mg (2.96 mmol) 24a in 4 ml CDCl_3 mit 35 ml (3.40 mmol) Thiophenol versetzt. Nach einer kurzen Induktionsperiode erwärmte sich die Probe merklich. Das nach 5 h aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum zeigte keine Signale von 24a. Die Lösung wurde mit 20 ml Ether verdünnt, das überschüssige Thiophenol mit 10 ml 2N Natronlauge ausgeschüttelt, die organische Phase nach Trocknen über Magnesiumsulfat vom Lösungsmittel befreit. Hierbei blieben 1.05 g (93%) farblose Kristalle vom Schmp. $187\text{--}195^\circ\text{C}$ zurück. Weitere Reinigung aus Ethanol lieferte farblose Kristalle des 9,10-Dihydro-9,10-[6-exo,7-anti-(6-endo-phenylthio)norpinan]anthracen (77a) vom Schmp. $197\text{--}198^\circ\text{C}$.

IR (KBr): 3049, 2933, 2841, 1462, 779, 769, 752, 744,
693 cm^{-1} .

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.43-2.37 (breites m; 8H, 13- H_2 ,
14- H_2 , 15- H_2 , 12-H, 16-H), 2.63 und 4.17
(AB-System, J = 9.5 Hz; 11-H und 10-H),

4.44 (s; 1H, 9-H), 6.63-7.22 (m; 8H, Aromaten-H), 7.27 (breites s; 5H, Aromaten-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 14.45 (t; C-14), 26.92 (t; C-13, C-15), 37.96 (d; C-11), 47.61 (d; C-12, C-16), 47.85 (d; C-10), 57.82 (s; C-17), 58.24 (d; C-9), 124.16 (d), 125.34 (d), 125.53 (d), 125.68 (d), 126.61 (d), 128.65 (d), 132.33 (d), 134.66 (s), 143.25 (s), 144.70 (s), (Aromaten-C).

MS (70eV): m/e = 380 (M^+ , 3%), 271 (9%), 229 (8%), 215 (11%), 202 (9%), 191 (100%), 178 (56%).

$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{S}$ (380.6)	Ber.	C 85.22	H 6.36	S 8.42
	Gef.	C 85.09	H 6.26	S 8.38

2. 24a und n-Butylthiol

540 mg (2.00 mmol) 24a und 250 mg (2.77 mmol) n-Butylthiol ließ man 12 h bei Raumtemp. in 10 ml Ether unter Rühren reagieren. Der Überschuß des Mercaptans wurde mit 10 ml 2N Natronlauge ausgeschüttelt, die Etherphase über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Den öligen Rückstand (766 mg) destillierte man im Hochvak. bei 180-200°C (Bad)/0.001 Torr, wobei 680 mg

(94%) 9,10-Dihydro-9,10-[6-exo,7-anti(6-endo-(n-butylthio))-norpinano]anthracen (77b) übergingen.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.93 (t; 3H), 1.20-2.12 (m; 12H),
2.52 und 4.12 (AB-System, J = 9.5 Hz),
2.58 (t; 2H), 4.58 (s; 1H), 6.94-7.30
(m; 8H).

$\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{S}$ (360.6)	Ber.	C 83.28	H 7.83	S 8.98
	Gef.	C 83.21	H 7.88	S 8.74

VIII. Kinetik der thermischen Umlagerung von 24a und 38

1. 24a: 100 mg des Adduktes 24a wurden jeweils in ein NMR-Röhrchen eingewogen, in 0.50 ml Hexadeuterobenzol gelöst und das Röhrchen unter Stickstoffatmosphäre abgeschmolzen. Die Probe wurde dann für definierte Zeitintervalle im Ultrathermostaten bei 150.0° oder 170.0°C (Temperaturkonstanz $\pm 0.1^\circ\text{C}$) gehalten, sodann im Eisbad abgekühlt und die kalte Probe im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrometer vermessen. Als Meßbande diente das anwachsende Olefinsignal des Thermolyseproduktes 51 bei δ = 5.82-6.03. Als innerer Standard wurde die Signalgruppierung im Bereich δ = 4.00-4.50 verwendet (Summe aus 9-H und 10-H von 24a und 9-H und 10-H von 51), die zwei Protonen entsprach. Die Intensitäten der Signale wurden durch Maschinen-Integration ermittelt; Meß- und Standardsignal wurden mindestens jeweils zehnmal integriert; zur Auswertung errechnete man

aus diesen Mittelwerten das Verhältnis der Intensitäten von Meßsignal/Standardsignal ($= V_t$).

Zur Ermittlung der RG-Konstanten k_1 wurde graphisch das Wertepaar $\ln \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t}$ aufgetragen gegen die Zeit t (V_∞ war das Verhältnis von Meßsignal/Standardsignal nach 10 Halbwertszeiten; der experimentelle Wert war 1.00).

Die entsprechenden Meßpunkte lagen bis zum Umsatz von 85% auf einer Geraden. Aus der Steigung der hierbei erhaltenen Geraden wurde für die Temperatur von 150.0°C k_1 zu $2.0 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ für die Temperatur von 170.0°C k_1 zu $13.0 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ bestimmt (Fehler jeweils $\pm 10\%$).

2. 38: Jeweils 200 mg 38 in 0.5 ml Hexadeuterobenzol wurden mit 10 mg Anisol in ein NMR-Röhrchen eingeschmolzen und im Ultrathermostaten bei 65.4°C und 85.0°C für definierte Zeiten gehalten und die Probe anschließend im ^1H -NMR-Spektrometer untersucht. Als Meßbande diente das in seiner Intensität abnehmende Signal des 2-H bei $\delta = 4.37$ von 38, als Standard die Methoxygruppe des Anisols. Das Verhältnis von Meß- zu Standardbande ($=V_0$) wurde, wie oben bei 24a angegeben, zu Beginn der Thermolyse ermittelt; im Verlaufe der Umlagerung bestimmte man ganz entsprechend zur Thermolysezeit t den Wert V_t . Die k_1 -Werte ermittelte man durch Auftragung von $\ln \frac{V_0}{V_t}$ gegen die Zeit t aus der Steigung der hierbei erhaltenen Geraden. Für die Badtemperatur 65.4°C

betrug $k_1 = 1.5 \times 10^{-4} \text{ (sec}^{-1}\text{)}$, für 85.0°C war $k_1 = 12.6 \times 10^{-4} \text{ (sec}^{-1}\text{)}$ (Fehler jeweils $\pm 10\%$).

Zusammenfassung

1. Der nukleophile Austausch des Chlorids im 1-Chlor-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan gegen Thiolate unter Ausbildung von 1-Tricycloheptylthioethern vollzieht sich nur in Gegenwart starker, nicht nukleophiler Basen, wie Lithiumdiisopropylamid oder Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid. Aus dieser Tatsache ergibt sich zwingend, daß beim nukleophilen Substitutionsprozeß 1-ständig halogensubstituierter Bicyclo[1.1.0]butan-derivate eine Zwischenstufe durchlaufen wird.
2. Erfolgreiche Diels-Alder-Abfangversuche dieser Zwischenstufe mit Anthracen, 9-ständig substituierten Anthracenen, mit Furan, 2-Methyl- und 2,5-Dimethylfuran, mit Diphenylisobenzofuran und mit Spiro[2.4]hepta-4,6-dien liefern überzeugende Evidenz für das Auftreten von Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1(7)-en und Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-1(6)-en als reaktive Zwischenprodukte. Die Addukt-bildung öffnet einen einfachen Zugang zu [4.1.1]- bzw. [3.1.1]Propellanen, die bisher völlig unbekannt waren.
3. Bei thermischer Beanspruchung isomerisieren die in dieser Arbeit dargestellten [4.1.1]- und [3.1.1]-Propellane einheitlich zu Derivaten des 6-Methylen-cyclohexens. Mechanistisch läßt sich diese Umlagerung durch

Retrocarbenspaltung der Bicyclobutaneinheit, gefolgt von einer 1,2-Wasserstoffverschiebung, zwanglos deuten. Die höhere Ringspannung der [3.1.1]Propellane gegenüber den homologen [4.1.1]-Vertretern äußert sich in einer niedrigeren Umlagerungstemperatur.

4. Die am Addukt aus Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1(7)-en an Anthracen näher studierten Reaktionen eines[4.1.1]-Propellans mit Elektrophilen zeigten ein wenig einheitliches Bild. Silber(I)-Ionen isomerisierten das Addukt hauptsächlich zum Thermolyseprodukt, die Solvolyse in acidifiziertem Methanol führte zu einer Verbindung, bei der aus der Tricycloheptaneinheit ein Siebenring entstanden war. Die Bildung der Endprodukte läßt sich durch Cyclopropylcarbinyl-Allylcarbinyl-Umlagerung befriedigend erklären.
Die über eine Radikalkette ablaufende Anlagerung von Thiophenol und von n-Butylthiol an das nämliche Addukt führte unter selektiver Spaltung der zentralen Propellanbindung zu Thioethern mit einer Norpinan-Struktureinheit.
5. Röntgenstrukturanalysen von drei Propellan-Addukten enthüllte eine signifikante Verlängerung der zentralen Bicyclo[1.1.0]butan-Bindung auf 1.55-1.56 Å. Die Bicyclobutanbrückenkopf-Kohlenstoffatome zeigten das Phänomen des "invertierten Tetraeders" in einem bisher nicht beobachteten Ausmaß.

Literaturverzeichnis

1. R.Keese, Angew.Chem. 87, 568 (1975).
2. G.L.Buchanan, Chem.Soc.Rev. 3, 41 (1974).
3. a. J.F.Liebman und A.Greenberg, Chem.Rev. 76, 311 (1976).
b. A.Greenberg und J.F.Liebmann, "Strained Organic Molecules", Academic Press, New York, San Francisco, London 1978.
4. J.A.Marshall und H.Faubl, J.Am.Chem.Soc. 92, 948 (1970).
5. J.R.Wiseman und W.A.Pletcher, J.Am.Chem.Soc. 92, 956 (1970).
6. K.B.Becker, Helv.Chim.Acta 60, 81 (1977).
7. R.Keese und E.P.Krebs, Angew.Chem. 84, 540 (1972); 83, 254 (1971).
8. E.Stamm, L.Walder und R.Keese, Helv.Chim.Acta 61, 1545 (1978).
9. W.V.Volland, E.R.Davidson und W.T.Borden, J.Am.Chem.Soc. 101, 533 (1979).
10. R.W.Hoffmann, Dehydrobenzene and Cycloalkynes, Verlag Chemie 1967.
11. R.L.Viavattene, F.D.Greene, L.D.Cheung, R.Majeste und L.M.Trefonas, J.Am.Chem.Soc. 96, 4342 (1974).
12. R.Greenhouse, W.T.Borden, T.Ravindranathan, K.Hirotsu und J.Clardy, J.Am.Chem.Soc. 99, 6955 (1977), und dort zitierte Lit.

13. W.L.Mock, Tetrahedron Lett. 1972, 475. L.Radom, J.A. Pople und W.L.Mock ebenda 1972, 479.
14. G.Szeimies, J.Harnisch und O.Baumgärtel, J.Am.Chem.Soc. 99, 5183 (1977).
15. S.W.Benson, Thermochemical Kinetics, J.Wiley and Sons, Inc., New York, London, Sydney 1968, S. 179.
16. H.-U.Wagner, G.Szeimies, J.Chandrasekhar, P.v.R.Schleyer, J.A.Pople und J.S.Binkley, J.Am.Chem.Soc. 100, 1210 (1978).
17. H.-U.Wagner, Universität München, unveröffentlicht.
18. M.Christl und G.Brüntrup, Chem.Ber. 107, 3908-(1974).
19. W.R.Moore, H.R.Ward und R.F.Merriitt, J.Am.Chem.Soc. 83, 2019 (1961).
20. P.G.Gassman und G.D.Richmond, J.Am.Chem.Soc. 92, 2090 (1970).
21. G.L.Closs und L.E.Closs, J.Am.Chem.Soc. 85, 2022 (1963).
22. E.W.Della, P.T.Hine und H.K.Patney, J.Org.Chem. 42, 2940 (1977).
23. G.Szeimies, F.Philipp, O.Baumgärtel und J.Harnisch, Tetrahedron Lett. 1977, 2135.
24. A.Streitwieser, Solvolytic Displacement Reactions, McGraw-Hill Book Company, New York 1962.
25. D.Seebach und K.-H.Geiss, in Organometallic Reagents in Organic Synthesis, D.Seyferth Herausgeber, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Oxford, New York 1976, S. 1 ff, und dort zitierte Lit.

26. J.Harnisch, H.Legner, U.Szeimies-Seebach und G.Szeimies Tetrahedron Lett. 1978, 3683.
27. H.Yamaguchi, K.Kawada, T.Okamoto, E.Egert, H.J.Lindner, M.Braun, R.Dammann, M.Liesner, H.Neumann und D.Seebach, Chem.Ber. 109, 1589 (1976), und dort zitierte Lit.
28. W.-D.Stohrer, Chem.Ber. 107, 1795 (1974). W.-D.Stohrer und K.R.Schmieder, ebenda 109, 285 (1976).
29. N.Muller und D.E.Pritchard, J.Chem.Phys. 31, 768, 1471 (1959).
30. R.C.Fort, Jr. und P.von R.Schleyer, in Advances in Alicyclic Chemistry, Band I, S. 283, H.Hart und G.J.Karabatsos, Herausgeber, Academic Press, New York und London, 1966.
31. I.Fleming und T.Mah, J.Chem.Soc., Perkin Trans. I, 1975, 964.
32. Zur Definition siehe: D.Ginsburg, "Propellanes", Verlag Chemie, Weinheim 1975.
33. K.Fujita, T.Nakamura, K.Matsui und T.Shono, Tetrahedron Lett. 1975, 2441.
34. R.Huisgen und R.Knorr, Tetrahedron Lett. 1963, 1017.
35. B.F.Hallam und P.L.Pauson, J.Chem.Soc. 1958, 646.
36. R.Huisgen, Angew.Chem. 82, 783 (1970).
37. B.J.Wakefield, The Chemistry of Organolithium Compounds, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Braunschweig 1974, S. 105 ff.

38. U.Szeimies-Seebach und G.Szeimies, J.Am.Chem.Soc. 100, 3966 (1978).
39. R.Sustmann, persönliche Mitteilung 1977.
40. siehe Lit. 37, S. 26 ff.
41. R.Römer, Diplomarbeit, Univ. München 1979.
42. Die vollständigen Daten der Röntgenstrukturanalyse wurden jüngst publiziert: J.-P.Declercq, G.Germain und M. van Meerssche, Acta Cryst. B34, 3472 (1978).
43. K.B.Wiberg, G.J.Burgmaier, K.W.Shen, S.J.La Placa, W.C.Hamilton und M.D.Newton, J.Am.Chem.Soc. 94, 7402 (1972) und dort zitierte Literatur.
44. C.S.Gibbons und J.Trotter, Can.J.Chem. 51, 87 (1973).
45. K.W.Cox, M.D.Harmony, G.Nelson und K.B.Wiberg, J.Chem. Phys. 50, 1976, (1969).
46. R.D.Suenram und M.D.Harmony, J.Am.Chem.Soc. 95, 4506 (1973).
47. C.Kabuto, T.Tatsuoka, I.Murata und Y.Kitahara, Angew. Chem. 86, 738 (1974); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 13, 669 (1974).
48. J.Trotter, C.S.Gibbons, N.Nakatsuka und S.Masamune, J.Am.Chem.Soc. 89, 2792 (1967).
49. A.C.Hazell, R.M.Pagni und M.Burnett, Acta Cryst. B33, 2344 (1977).
50. H.Irngartinger und K.L.Lukas, Angew.Chem. 91, 750 (1979).
51. G.L.Closs und P.E.Pfeffer, J.Am.Chem.Soc. 90, 2452 (1968).
52. K.B.Wiberg und G.Szeimies, Tetrahedron Lett. 1968, 1235.

53. L.A.Paquette, S.E.Wilson, R.P.Henzel und G.R.Allen jr.,
J.Am.Chem.Soc. 94, 7761 (1972).
54. M.Christl, U.Heinemann und W.Kristof, J.Am.Chem.Soc.
97, 2299 (1975).
55. S.J.Cristol und D.K.Pennelle, J.Org.Chem. 35, 2357 (1970).
56. G.L.Closs und R.B.Larrabee, Tetrahedron Lett. 1964, 3231.
57. D.M.Lemal, F.Menger und G.W.Clark, J.Am.Chem.Soc. 85,
2529 (1963).
58. K.C.Bishop III, Chem.Rev. 76, 461 (1976) und dort zi-
tierte Lit.
59. G.Szeimies, J.Harnisch und K.-H.Stadler, Tetrahedron Lett.
1978, 243.
60. H.-G.Zoch, Diplomarbeit, Univ.München 1979.
61. G.S.Hammond, J.Am.Chem.Soc. 77, 334 (1955).
62. K.B.Wiberg, in Advances in Alicyclic Chemistry, H.Hart
und G.J.Karabatsos, Herausgeber, Band II, S. 185,
Academic Press, New York, London 1968.
63. K.B.Wiberg, B.A.Hess, Jr. und A.J.Ashe III, in Carbonium
Ions, G.A.Olah und P.v.R.Schleyer, Herausgeber, Band III,
S. 1295, Wiley-Interscience, New York, London, Sydney,
Toronto 1972.
64. L.Kaplan in "Free Radicals" Herausgeber J.K.Kochi, John
Wiley und Söhne, New York, London, Sydney, Toronto 1973,
Band II, S. 361 ff.
65. D.Griller, K.U.Ingold, P.J.Krusic und H.Fischer, J.Am.
Chem.Soc. 100, 6750 (1978), und dort zitierte Lit.

66. G.Szeimies, A.Schloßer, F.Philipp, P.Dietz und W.Mickler, Chem.Ber. 111, 1922 (1978).
67. P.Dietz und G.Szeimies, Chem.Ber. 111, 1938 (1978).
68. K.B.Wiberg und B.A.Hess jr., J.Org.Chem. 31, 2250 (1966).
69. H.Günther, NMR-Spektroskopie, S. 94, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1973.
70. Lit. 69, S. 78 f.
71. L.A.Paquette, S.E.Wilson, R.P.Henzel und G.R.Allen jr., J.Am.Chem.Soc. 94, 7761 (1972).
72. W.Bunge in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4.Aufl. Bd. I/2, S. 765, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1959.
73. J.A.Riddick und W.B.Bunger, in Techniques of Chemistry, A.Weissberger, Herausgeber, Bd. II, Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto 1970.
74. H.Gilman und F.K.Cartledge, J.Organometallic Chem. 2, 447 (1964).
75. R.E.Turner, A.G.Altenu und T.C.Cheng, Analyt.Chem. 42, 1835 (1970).
76. M.S.Newman, J.Org.Chem. 26, 2630 (1961).
77. W.v.E.Doering und A.K.Hoffmann, J.Am.Soc. 76, 6162 (1954).
78. F.Philipp, Diplomarbeit, Univ. München 1977.
79. R.Otto und O.v.Gruber, Liebigs Ann. Chem. 142, 92 (1867).
80. U.Szeimies-Seebach, J.Harnisch, G.Szeimies, M.van Meerssche, G.Germain und J.-P.Declercq, Angew.Chem. 90, 904 (1978); Internat.Ed.Engl. 17, 848 (1978).

Lebenslauf

Geburtsdatum: 27. Nov. 1934

Geburtsort: Kassel, Hessen

Eltern: Heinrich Seebach, Fabrikant
Gertrud Seebach, geb. Vesper

Schulbesuch: 1941 - 1946 Volksschule Kassel-
Wilhelmshöhe
1946 - 1953 Realgymnasium Heinrich-
Schütz-Schule, Kassel
1953 - 1956 Laborantenlehre, Henschel
u. Sohn GmbH, Kassel
1954 - 1957 Abendgymnasium, Kassel

Schulabschluß: 31. März 1956 Chemielaborantenprüfung,
Industrie- und Handels-
kammer, Kassel
1. Okt. 1957 Abitur, Abendgymnasium,
Kassel

Studium: 1957 - 1963 Chemiestudium an der Ludwig-
Maximilians-Universität,
München
Nov. 1959 Diplomchemiker-Vorprüfung
Feb. 1962 Diplomchemiker-Hauptprüfung

1962 - 1963	Anfertigung einer Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. E. Dane, Univ. München
1977 - 1979	Anfertigung einer Doktorarbeit unter Anleitung von Privatdozent Dr. Günter Szeimies, Institut für Organische Chemie der Universität München

Beruflicher

Werdegang:	1956 - 1957	Chemielaborantin bei Henschel u. Sohn GmbH, Kassel
	1963	Wiss. Hilfskraft im Chem. Praktikum für Mediziner am Institut für Organ. Chemie der Univ. München
	seit Aug. 1975	Wiss. Hilfskraft im Chem. Praktikum für Mediziner am gleichen Institut

Familie:

Seit 1963 verheiratet mit Günter Szeimies
 2 Kinder: Rolf-Markus (15)
 Ulrike (14)

